

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2174

(P2004-2174A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C O 4 B 24/26

C O 4 B 24/26

A

4 J O O 1

C O 4 B 24/12

C O 4 B 24/26

E

4 J O 2 7

C O 8 F 290/06

C O 4 B 24/12

A

C O 8 G 69/48

C O 8 F 290/06

// C O 4 B 103:30

C O 8 G 69/48

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-105802(P2003-105802)

(22) 出願日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(31) 優先権主張番号 特願2002-124579(P2002-124579)

(32) 優先日 平成14年4月25日(2002.4.25)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男

(74) 代理人 100112025

弁理士 玉井 敬憲

(72) 発明者 湯浅 務

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 坂本 登

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】セメント組成物等の減水性を向上してその硬化物の強度や耐久性を優れたものとし、しかもそれを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができるセメント混和剤及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを含んでなるセメント混和剤であって、該セメント混和剤は、ポリアミドポリアミンをセメント混和剤の固形分100質量%に対して16質量%以上含んでなるセメント混和剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを含んでなるセメント混和剤であって、
該セメント混和剤は、ポリアミドポリアミンをセメント混和剤の固形分 100 質量%に対して 16 質量%以上含んでなる
ことを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 2】

ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを含んでなるセメント混和剤であって、
前記ポリカルボン酸系重合体は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体を含んでなり、
該セメント混和剤は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体をセメント混和剤中の固形分 100 質量%に対して 13 質量%以上含んでなる
ことを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 3】

ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とそれ以外のポリカルボン酸系重合体とを含んでなるセメント混和剤であって、
該セメント混和剤は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体をセメント混和剤中の固形分 100 質量%に対して 13 質量%以上含んでなる
ことを特徴とするセメント混和剤。

【請求項 4】

前記セメント混和剤は、2 種以上のポリカルボン酸系重合体を含んでなる
ことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のセメント混和剤。

【請求項 5】

1 種又は 2 種以上のポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とを含んでなるセメント混和剤を製造する方法であって、
該セメント混和剤の製造方法は、ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とを混合する
工程を含んでなる
ことを特徴とするセメント混和剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セメント混和剤及びその製造方法に関する。より詳しくは、高い減水性能を発揮することができるうえに、取り扱いやすいセメント組成物を提供することができるセメント混和剤及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカルボン酸系重合体を含むセメント混和剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等に広く用いられており、セメント組成物から土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このようなセメント混和剤は減水剤等として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有することになる。このような減水剤は、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能 A E 減水剤として多くの実績がある。

【0003】

ところで、セメント混和剤においては、このようなセメント組成物に対する減水性能に加えて、セメント組成物を取り扱う現場において作業性しやすくなるように、その粘性を良

10

20

30

40

50

好にすることができるものが求められている。すなわち減水剤として用いられるセメント混和剤は、セメント組成物の粘性を低下させることによる減水性能を発揮することになるが、セメント組成物の粘性を低下させる性能を発揮すると共に、それを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができるものが土木・建築構造物等の製造現場において求められている。セメント混和剤がこのような性能を発揮すると、土木・建築構造物等の構築における作業効率等が改善されることとなる。

【0004】

特開2000-191356号公報には、化合物Aとして特定のポリアミン系単量体と、化合物Bとして特定の不飽和カルボン酸系単量体と、化合物Cとして特定のポリアルキレングリコール系単量体とを、化合物A：化合物B：化合物C＝10～40質量%：10～40質量%：50～80質量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とするセメント分散剤に関し、超高強度コンクリートのための分散剤として用いることができ、現場作業性に優れることが開示されている。

10

【0005】

しかしながら、この公報における全ての実施例においては、化合物A、化合物B及び化合物Cを共重合して水溶性両性型共重合体を得ているが、高強度コンクリートを調製した場合、その粘性が高く、スコップワークが悪くて、ワーカビリティに問題があった。従って、各種のセメント組成物等に好適に適用することができるうえに、それを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができるようにする工夫の余地があった。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、セメント組成物等の減水性を向上してその硬化物の強度や耐久性を優れたものとし、しかもそれを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができるセメント混和剤及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、減水性や作業性に優れたセメント混和剤を検討するうち、ポリカルボン酸系重合体がセメント組成物等に対して減水性能を発揮することができることにまず着目し、ポリカルボン酸系重合体と共に、窒素原子を有する化合物であるポリアミドポリアミンを用いると、セメント組成物等の粘性を改善するのに有効であることを見だし、そして（１）ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを組み合わせるポリアミドポリアミンの使用量を特定したり、（２）ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを組み合わせるポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体の使用量を特定したり、（３）ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とそれ以外のポリカルボン酸系重合体とを組み合わせるポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体の使用量を特定したりすると、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。セメント混和剤の製造方法において、ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とを混合する工程を含んでなる方法としても、本発明の作用効果を発揮することを見だし、発明に到達したものである。

30

40

【0008】

すなわち本発明は、ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを含んでなるセメント混和剤であって、上記セメント混和剤は、ポリアミドポリアミンをセメント混和剤の固形分100質量%に対して16質量%以上含んでなるセメント混和剤である。

【0009】

本発明はまた、ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを含んでなるセメント混和剤であって、上記ポリカルボン酸系重合体は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合

50

してなるポリカルボン酸系重合体を含んでなり、上記セメント混和剤は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体をセメント混和剤中の固形分 100 質量%に対して 13 質量%以上含んでなるセメント混和剤でもある。

【0010】

本発明は更に、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とそれ以外のポリカルボン酸系重合体とを含んでなるセメント混和剤であって、上記セメント混和剤は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体をセメント混和剤中の固形分 100 質量%に対して 13 質量%以上含んでなるセメント混和剤でもある。

以下に、本発明を詳述する。

10

【0011】

本発明のセメント混和剤は、(1) ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを組み合わせた形態、(2) ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミンとを組み合わせた形態、(3) ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とそれ以外のポリカルボン酸系重合体とを組み合わせた形態の3つの形態がある。なお、ポリアミドポリアミン単量体とは、ポリアミドポリアミンのうち重合性不飽和二重結合を有するものである。

【0012】

これらの形態において、ポリカルボン酸系重合体、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体及びポリアミドポリアミンはそれぞれ、1種又は2種以上を用いてもよいが、本発明のセメント混和剤においては、2種以上のポリカルボン酸系重合体を含んでなることが好ましい。なお、2種以上のポリカルボン酸系重合体とは、例えば、平均分子量等の特性が異なるポリカルボン酸系重合体が2種以上であることを意味する。

20

以下の説明においては、本発明におけるこれらの構成要素をポリカルボン酸系重合体(A)、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)、ポリアミドポリアミン(C)ともいう。

【0013】

上記セメント添加剤の形態において、上記(1)の形態においては、ポリカルボン酸系重合体(A)とポリアミドポリアミン(C)との組み合わせ、ポリカルボン酸系重合体(A)の2種又はそれ以上とポリアミドポリアミン(C)との組み合わせ、上記(2)の形態においては、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)とポリアミドポリアミン(C)との組み合わせ、ポリカルボン酸系重合体(A)とポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)とポリアミドポリアミン(C)との組み合わせ、ポリカルボン酸系重合体(A)の2種又はそれ以上とポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)とポリアミドポリアミン(C)との組み合わせ、上記(3)の形態においては、ポリカルボン酸系重合体(A)とポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)との組み合わせ、ポリカルボン酸系重合体(A)の2種又はそれ以上とポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)との組み合わせ等が挙げられる。

30

40

これらの組み合わせは、いずれも本発明の好ましい形態であり、ポリカルボン酸系重合体(A)の2種又はそれ以上を用いる形態が本発明のより好ましい形態である。

【0014】

本発明では、上記(1)の形態においては、セメント混和剤が、ポリアミドポリアミン(C)をセメント混和剤の固形分 100 質量%に対して 16 質量%以上含んでなる。上記ポリアミドポリアミン(C)の使用量は、好ましくは、18 質量%以上であり、また、50 質量%以下であり、より好ましくは、20 質量%以上であり、また、50 質量%以下であり、より好ましくは、22 質量%以上であり、また、45 質量%以下であり、更に好ましくは、24 質量%以上であり、また、40 質量%以下であり、最も好ましくは、26 質量

50

%以上であり、また、35質量%以下である。上記(2)及び(3)の形態においては、セメント混和剤が、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)をセメント混和剤中の固形分100質量%に対して13質量%以上含んでなる。上記ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の使用量は、好ましくは、15質量%以上であり、また、50質量%以下であり、より好ましくは、17質量%以上であり、また、45質量%以下であり、更に好ましくは、19質量%以上であり、また、40質量%以下であり、最も好ましくは、21質量%以上であり、また、35質量%以下である。

【0015】

また上記(1)の形態においては、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)をセメント混和剤中の固形分100質量%に対して13質量%以上含んでなることが好ましく、上記(2)及び(3)の形態においては、セメント混和剤が、ポリアミドポリアミン(C)をセメント混和剤の固形分100質量%に対して18質量%以上含んでなることが好ましい。

なお、本発明のセメント混和剤においては、セメント混和剤中のポリカルボン酸系重合体(A)、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)及びポリアミドポリアミン(C)の固形分合計を100質量%とし、上記の使用量に調整することが好ましい。

【0016】

本発明におけるセメント混和剤の固形分測定方法としては、以下の方法が好適である。
(固形分測定方法)

1. アルミ皿を精秤する。
2. 1で精秤したアルミ皿に固形分測定物を精秤する。
3. 窒素雰囲気下130℃に調温した乾燥機に2で精秤した固形分測定物を1時間入れる。
4. 1時間後、乾燥機から取り出し、室温のデシケーター内で15分間放冷する。
5. 15分後デシケーターから取り出し、アルミ皿+測定物を精秤する。
6. 5で得られた質量から1で得られたアルミ皿の質量を差し引き、2で得られた固定分の質量を除することで固形分を測定する。

【0017】

本発明におけるポリアミドポリアミン(C)のセメント混和剤の固形分に対する固形分割合の測定方法、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)のセメント混和剤の固形分に対する固形分割合の測定方法としては、以下の方法が好適である。

1. 固形分を20質量%に調整したセメント混和剤水溶液に20質量%のパラトルエンスルホン酸水溶液を加えてpH2.0に調整する。
2. 1で調整した混合物を85℃に調温して1時間静置する。
3. 混合物が2層に分離していることを確認して、上澄みと沈殿とに分離する。
4. 上澄みを濃縮し、液体クロマトグラフィーによりパラトルエンスルホン酸量を定量し、パラトルエンスルホン酸量を差し引きポリアミドポリアミン(C)の質量を得る。得られたポリアミドポリアミン(C)の質量を1で用いたセメント混和剤の質量で除することでポリアミドポリアミン(C)の固形分割合を測定する。
5. 3で得られた沈殿に等量の水を加え、85℃に調温して1時間静置する。
6. 混合物が2層に分離していることを確認して、上澄みと沈殿とに分離する。
7. 上澄みを濃縮し、液体クロマトグラフィーによりパラトルエンスルホン酸量を定量し、パラトルエンスルホン酸量を差し引きポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の質量を得る。

得られたポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の質量を1で用いたセメント混和剤の質量で除することでポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の固形分割合を測定する。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明はそして、1種又は2種以上のポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とを含んでなるセメント混和剤を製造する方法であって、上記セメント混和剤の製造方法は、ポリカルボン酸系重合体とポリアミドポリアミン及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体とを混合する工程を含んでなるセメント混和剤の製造方法でもある。

【0019】

上記セメント混和剤において、1種又は2種以上のポリカルボン酸系重合体（A）とポリアミドポリアミン（C）及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）とを含んでなる形態としては、上記（1）～（3）の形態等が挙げられる。

10

このようなセメント混和剤の製造方法においては、1種又は2種以上のポリカルボン酸系重合体（A）と、ポリアミドポリアミン（C）及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）とをそれぞれ調製し、混合することにより製造することとなる。

【0020】

以下では、本発明におけるポリカルボン酸系重合体（A）、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）及びポリアミドポリアミン（C）について説明する。

20

【0021】

上記ポリアミドポリアミン（C）としては、1分子中に2個以上のアミノ基と2個以上のアミド結合を有する化合物であればよく、このような化合物として、重合性不飽和結合を有するポリアミドポリアミン、重合性不飽和結合を有さないポリアミドポリアミンを用いることができる。また、これらを併用してもよい。重合性不飽和結合を有するポリアミドポリアミンとしては、後述するポリアミドポリアミン単量体（c）が好適である。重合性不飽和結合を有さないポリアミドポリアミンとしては、後述するポリアルキレンポリアミン1.0モルに対して、二塩基酸及び／又は二塩基酸と炭素数1～4のアルコールとのエステル0.8～0.95モルと炭素数1～4のアルコールとのエステル0.05～0.18モルを反応させて得られるポリアミドポリアミンのアミノ基及びイミノ基の合計1モルに対して炭素数2～4のアルキレンオキシド0～8モルを付加させたポリアミドポリアミン系化合物が好適である。

30

【0022】

上記ポリカルボン酸系重合体（A）としては、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）及び不飽和カルボン酸系単量体（b）を必須とする単量体成分を共重合してなるものが好適である。より好ましくは、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）1～99質量％及び不飽和カルボン酸系単量体（b）99～1質量％を含む単量体成分を共重合してなるものであり、更に好ましくは、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）40～97質量％及び不飽和カルボン酸系単量体（b）60～3質量％を含む単量体成分を共重合してなるものである。

40

【0023】

上記ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）としては、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）、不飽和カルボン酸系単量体（b）及びポリアミドポリアミン単量体（c）を必須とする単量体成分を共重合してなるものが好適である。好ましい形態としては、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）98～40質量％、不飽和カルボン酸系単量体（b）1～50質量％及びポリアミドポリアミン単量体（c）1～50質量％を必須とする単量体成分を共重合してなるものである。以下、ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）、不飽和カルボン酸系単量体（b）及びポリアミドポリアミン単量体（c）を、それぞれ単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）ともいう。

50

【0024】

上記ポリカルボン酸系重合体（A）及びポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）において、これらのポリカルボン酸系重合体を形成することになる上記単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの単量体の質量割合が上記範囲を外れると、各単量体により形成される繰り返し単位が有する機能を有効に発揮させることができなくなり、本発明の作用効果を十分に発現することができなくなるおそれがある。なお、上記ポリカルボン酸系重合体（A）を形成する単量体成分において、単量体（a）及び（b）の質量割合は、単量体（a）及び（b）の質量の合計を100質量%とした場合の質量%であり、上記ポリカルボン酸系重合体（B）を形成する単量体成分において、単量体（a）、（b）及び（c）の質量割合は、単量体（a）、（b）及び（c）の質量の合計を100質量%とした場合の質量%である。また、本発明では、後述するように、上記単量体以外のその他の単量体を用いることもできるが、その他の単量体を用いる場合には、単量体（a）、（b）及び（c）の合計が単量体成分中において主成分となるようにすることが好ましい。

10

【0025】

上記ポリアルキレングリコール系不飽和単量体（a）としては、重合性不飽和共重合体とポリアルキレングリコール鎖とを有するものであればよく、ポリアルキレングリコールエステル系単量体や不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物が好適である。上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する単量体であればよく、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が好適であり、中でも、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルが好適である。

20

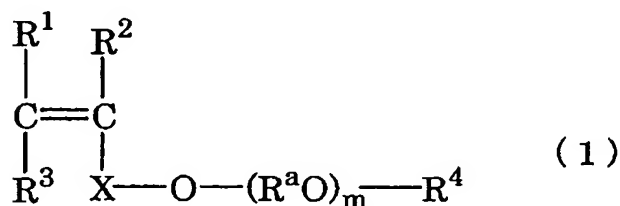
【0026】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、不飽和基を有するアルコールにポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物であればよく、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、（メタ）アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、イソブレンアルコール（3-メチル-3-ブテン-1-オール）アルキレンオキシド付加物、3-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-3-ブテン-2-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、2-メチル-3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物が好適である。また、このような不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

30

【0027】

【化1】



40

【0028】

上記一般式（1）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 R^a は、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。 m は、 R^aO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 X は、炭素数1～5の二価のアルキレン基を表すか、又は、 $R^1R^3C=CR^2$ で表される基がビニル基の場合、 X に結合している炭素原子、酸素原子同士が直接結合していることを表す。

50

【0029】

上記一般式(1)における $-(R^aO)-$ で表されるオキシアルキレン基が同一の不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物に2種以上存在する場合には、 $-(R^aO)-$ で表されるオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

【0030】

上記 $-(R^aO)-$ で表されるオキシアルキレン基は、炭素数2~18のアルキレンオキシド付加物であるが、このようなアルキレンオキシド付加物の構造は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等のアルキレンオキシドの1種又は2種以上により形成される構造である。このようなアルキレンオキシド付加物の中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物であることが好ましい。更にエチレンオキシドが主体であるものが好ましい。

10

【0031】

上記 R^aO で表されるオキシアルキレン基は、オキシエチレン基を主体とするものであることが好ましい。この場合、主体とは、全オキシアルキレン基の存在数において、大半を占めることを意味する。上記の「大半を占める」とは、全オキシアルキレン基100モル%中のオキシエチレン基をモル%で表すとき、50~100モル%が好ましい。50モル%未満であると、オキシアルキレン基の親水性が不足しセメント粒子の分散性能が低下するおそれがある。好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に好ましくは80モル%以上、最も好ましくは90モル%以上である。

20

【0032】

上記 R^aO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である m は、1~300の数である。 m が300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。 m の好ましい範囲としては、2以上であり、また、 $-(R^aO)_m-$ の中で、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。 m が2未満であったり、オキシアルキレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。優れた流動性を得るには、 m の範囲としては、3以上が好ましく、また、280以下が好ましい。より好ましくは、5以上、更に好ましくは、10以上、特に好ましくは、20以上である。また、より好ましくは、250以下、特に好ましくは、150以下である。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、好ましくは、3以上が好ましく、また、280以下が好ましい。より好ましくは、10以上であり、更に好ましくは、20以上である。また、より好ましくは、250以下であり、更に好ましくは、200以下であり、特に好ましくは150以下である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。粘性の低いコンクリートを得るためには、 m の範囲としては、3以上が好ましく、また、100以下が好ましい。より好ましくは4以上であり、また、50以下である。更に好ましくは、4以上であり、また、30以下である。特に好ましくは、5以上であり、また、25以下である。なお、該単量体として、オキシアルキレン基の平均付加モル数 m の異なる2種類以上の単量体を組み合わせて用いることができる。好適な組み合わせとして、例えば、 m の差が10以上（好ましくは m の差が20以上）の2種類の単量体(a)の組み合わせ、あるいは各々の平均付加モル数 m の差が10以上（好ましくは m の差が20以上）の3種類以上の単量体(a)の組み合わせ等が挙げられる。更に、組み合わせる m の範囲としては、平均付加モル数 m が40~300の範囲の単量体(a)と、1~40の範囲の単量体(a)との組み合わせ（但し m の差は10以上、好ましくは20以上）、平均付加モル数 m が20~300の範囲の単量体(a)と、1~20の範囲の単量体(a)との組み合わせ（但し m の差は10以上、好ましくは20以上）等が可能である。

30

40

【0033】

上記 R^4 は、炭素数が20を超えると、ポリカルボン酸系重合体の疎水性が強くなりすぎ

50

るために、良好な分散性を得ることができなくなるおそれがある。R⁴の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1～20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数10以下、更に好ましくは、炭素数3以下、特に好ましくは、炭素数2以下の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、炭素数5以上の炭化水素基とすることが好ましく、また、炭素数20以下の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数5～10の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

10

【0034】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、上述した物であればよいが、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(1, 1-ジメチル-2-プロペニル)エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-プロペニル)エーテルが好適である

20

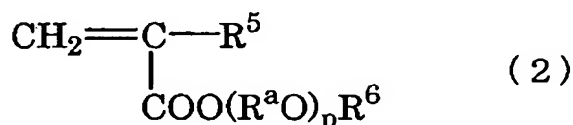
30

【0035】

上記(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルとしては、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【0036】

【化2】



40

【0037】

上記一般式(2)中、R⁵は、水素原子又はメチル基を表す。R^aは、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。R⁶は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。pは、R^aOで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、2～

50

300の数である。

上記一般式(2)における $-(R^aO)-$ で表されるオキシアルキレン基やその好ましい形態としては、一般式(1)と同様である。また、(メタ)アクリル酸とのエステル結合部分にエチレンオキシド部分が付加していることが(メタ)アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。

【0038】

上記 R^aO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である p は、2~300の数である。 p が300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。 p の好ましい範囲としては、2以上であり、また、 $-(R^aO)_p-$ の中で、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。 p が2未満であったり、オキシアルキレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。優れた流動性を得るには、 p の範囲としては、3以上が好ましく、また、280以下が好ましい。より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上、特に好ましくは20以上である。また、より好ましくは250以下、更に好ましくは200以下、特に好ましくは150以下である。また、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、5以上が好ましく、また、250以下が好ましい。より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上である。また、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下である。粘性の低いコンクリートを得るためには、 p の範囲としては3以上が好ましく、また、100以下が好ましい。より好ましくは4以上であり、また、50以下である。更に好ましくは、4以上であり、また、30以下である。特に好ましくは、5以上であり、また、25以下である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。なお、該単量体として、オキシアルキレン基の平均付加モル数 p の異なる2種類以上の単量体を組み合わせる用いることができる。好適な組み合わせとして、例えば、 p の差が10以上(好ましくは p の差が20以上)の2種類の単量体(a)の組み合わせ、あるいは各々の平均付加モル数 p の差が10以上(好ましくは p の差が20以上)の3種類以上の単量体(a)の組み合わせ等が挙げられる。更に、組み合わせる p の範囲としては、平均付加モル数 p が40~300の範囲の単量体(a)と、2~40の範囲の単量体(a)との組み合わせ(但し p の差は10以上、好ましくは20以上)、平均付加モル数 p が20~300の範囲の単量体(a)と、2~20の範囲の単量体(a)との組み合わせ(但し p の差は10以上、好ましくは20以上)等が可能である。

【0039】

上記 R^b は、炭素数が30を超えると、ポリカルボン酸系重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。 R^b の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1~20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数10以下、更に好ましくは、炭素数3以下、特に好ましくは、炭素数2以下の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、炭素数5以上の炭化水素基とすることが好ましく、また、炭素数20以下の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数5~10の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0040】

上記(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルとしては、上述したものであればよいが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルア

10

20

30

40

50

ルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 1 ～ 30 の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数 3 ～ 30 の脂環族アルコール類、(メタ)アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の炭素数 3 ～ 30 の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数 2 ～ 18 のアルキレンオキシド基を 1 ～ 300 モル付加したアルコキシポリアルキレングリコール類、特にエチレンオキシドが主体であるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ)アクリル酸とのエステル化物が好適である。

【0041】

上記エステル化物としては、以下に示す(アルコキシ)ポリエチレングリコール(ポリ)(炭素数 2 ～ 4 のアルキレングリコール)(メタ)アクリル酸エステル類等が好適である

10

メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、メトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、エトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、プロポキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート。

20

【0042】

ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ブトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペントキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ペントキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ペントキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ヘキソキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘキソキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ヘキソキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ヘキソキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート。

30

【0043】

ヘプトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ヘプトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ヘプトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ヘプトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、オクトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、オクトキシ{ポリエチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール}モノ(メタ)アクリレート、ノナノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノナノキシ{ポリエチレングリコール(ポ

40

50

【 0 0 4 4 】

10

【 0 0 4 5 】

20

【 0 0 4 6 】

30

40

50

アクリレート。

【0047】

ノナデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノナデカナノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ノナデカノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ノナデカノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート

10

【0048】

上記（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルとしては、上記一般式（1）で表される化合物の他にも、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ（ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレートが好適である。

20

【0049】

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルの他にも、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノマレイン酸エステル、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールジマレイン酸エステルが好適である。このような単量体としては、以下のもの等が好適である。

30

【0050】

炭素数1～22個のアルコールや炭素数1～22のアミンに炭素数2～4のオキシアルキレンを1～300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数2～4のグリコールの平均付加モル数2～300のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類。

40

【0051】

本発明における不飽和カルボン酸系単量体（b）としては、重合性不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを有する単量体であればよいが、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が好適である。

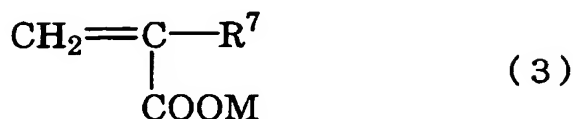
上記不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオンを形成

50

しうる基とを1つずつ有する単量体であればよく、好ましい形態としては、下記一般式(3)で表される化合物である。

【0052】

【化3】



10

【0053】

上記一般式(3)中、 R^7 は、水素原子又はメチル基を表す。Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基(有機アンモニウム基)を表す。

上記一般式(3)のMにおける金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価の金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子；アルミニウム、鉄等の三価の金属原子が好適である。また、有機アミン基としては、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基が好適である。更に、アンモニウム基であってもよい。このような不飽和モノカルボン酸系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩(有機アンモニウム塩)が好適である。これらの中でも、セメント分散性能の向上の面から、メタクリル酸；その一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を用いることが好ましく、不飽和カルボン酸系単量体(b)として好適である。

20

【0054】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であればよいが、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、又は、それらの無水物が好適である。

上記不飽和カルボン酸系単量体(b)としては、これらの他にも、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数1~22個のアルコールとのハーフエステル、不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~22のアミンとのハーフアミド、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数2~4のグリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数2~4のグリコールとのハーフアミドが好適である。

30

【0055】

本発明におけるポリアミドポリアミン単量体(c)としては、重合性不飽和結合を有するポリアミドポリアミンであればよいが、ポリアルキレンポリアミン〔以下、化合物(c1)ともいう〕1.0モルに対して、二塩基酸及び／又は二塩基酸と炭素数1~4のアルコールとのエステル〔以下、化合物(c2)ともいう〕0.8~0.95モル、並びに、(メタ)アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸と炭素数1~4のアルコールとのエステル〔以下、化合物(c3)ともいう〕0.05~0.18モルを反応させて得られる不飽和結合を有するポリアミドポリアミンのアミノ基及びイミノ基の合計1モルに対して炭素数2~4のアルキレンオキシド0~8モルを付加させたポリアミドポリアミン系化合物が好適である。

40

【0056】

上記化合物(c1)としては、1分子内に複数のアルキレン基と複数のアミノ基やイミノ基とを有する化合物であればよく、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミンの1種又は2種以上が好適であり、中でも、入手の容易性や製造コストの点から、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等を用いることが好ましい。

50

【0057】

上記化合物(c2)としては、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、フタル酸、アゼライン酸、セバチン酸や、これらと炭素数1～4のアルコールとのエステル1種又は2種以上が好適であり、中でも、入手の容易性や製造コストの点から、アジピン酸を用いることが好ましい。

【0058】

上記化合物(c3)としては、(メタ)アクリル酸や、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸と炭素数1～4のアルコールとのエステル1種又は2種以上が好適である。

上記化合物(c2)や化合物(c3)を形成する炭素数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールやそれらの異性体の1種又は2種以上が好適である。

【0059】

上記化合物(c1)、化合物(c2)及び化合物(c3)を反応させて不飽和結合を有するポリアミドポリアミンを得ることになるが、これらの化合物以外の化合物を付加的に用いてもよく用いなくてもよい。不飽和結合を有するポリアミドポリアミンを得るためには、化合物(c1)、化合物(c2)及び化合物(c3)を縮重合反応することが必須となり、公知の縮重合反応法を用いることができる。例えば、最初に化合物(c1)と化合物(c2)とを縮重合反応させてポリアミドポリアミンを得た後に、このポリアミドポリアミンと化合物(c3)とを縮重合反応させる2段階反応法や、最初から化合物(c1)と化合物(c2)と化合物(c3)とを同時に縮重合反応させる一括反応法等により行うことになる。これらの反応法では、各化合物を一括して反応に付してもよく、段階的又は逐次的に反応に付してもよい。これらの反応法等により、縮重合反応すなわちアミド化反応が行われてポリアミド鎖が形成され、化合物(c3)に由来する(メタ)アクリル酸残基がポリアミド鎖の末端に位置してポリアミドポリアミンが不飽和結合を有することになる。

【0060】

上記不飽和結合を有するポリアミドポリアミンを形成する化合物(c1)、化合物(c2)及び化合物(c3)のモル数の比としては、化合物(c1)1.0モルに対して、化合物(c2)0.8～0.95モル、及び、化合物(c3)0.05～0.18モルである。これにより、化合物(c1)と化合物(c2)とが縮重合反応した生成物は、平均的に、モル比が化合物(c1)/化合物(c2)=5/4～20/19となるように縮重合反応して形成される一定範囲の鎖長を有するポリアミドポリアミンとなり、このような構造に起因してポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)が高い減水性や分散安定性を発揮することになる。ポリアミドポリアミンの鎖長がこれよりも短くなると、すなわち化合物(c1)1.0モルに対して化合物(c2)が0.8モル未満であると、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の分散安定性が低下するおそれがある。ポリアミドポリアミンの鎖長がこれよりも長くなると、すなわち化合物(c1)1.0モルに対して化合物(c2)が0.95モルを超えると、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の減水性が低下するおそれがある。

【0061】

上記モル数の比としてはまた、化合物(c1)1.0モルに対して化合物(c3)のモル数が0.05未満であると、ポリアミドポリアミン単量体(c)がポリカルボン酸系重合体中に組み込まれる割合が低下し、ポリアミドポリアミン単量体(c)から形成される繰り返し単位が発揮する機能が低下するおそれがある。また、0.18モルを超えると、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)の構造が三次元構造となり過ぎて十分に本発明の作用効果を発揮することができなくなるおそれがある。化合物(c3)のモル数としては、化合物(c1)1.0モルに対して、0.1～0.17モルとなるようにすることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0062】

上記不飽和結合を有するポリアミドポリアミンが有するアミノ基及びイミノ基の合計1モルに対して、炭素数2～4のアルキレンオキシド0～8モルを付加させることによりポリアミドポリアミン系化合物（ポリアミドポリアミン単量体（c））を得ることになる。不飽和結合を有するポリアミドポリアミンのアミノ基やイミノ基に付加させる炭素数2～4のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドの1種又は2種以上が好適である。

【0063】

上記ポリアミドポリアミン単量体（c）を得るには、不飽和結合を有するポリアミドポリアミンが有するアミノ基及びイミノ基のいずれか又は両方に炭素数2～4のアルキレンオキシドを付加させてもよく、付加させなくてもよいが、付加させることが好ましい。この場合、炭素数2～4のアルキレンオキシドは、活性水素原子をもつアミノ基やイミノ基の窒素原子に付加することになる。炭素数2～4のアルキレンオキシドの付加モル数が8モルを超えると、ポリアミドポリアミン単量体（c）の分子量が大きくなることに起因してポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）中の窒素原子の数が少なくなり、本発明の作用効果を十分に発揮することができないこととなる。炭素数2～4のアルキレンオキシドの好ましい付加モル数は、不飽和結合を有するポリアミドポリアミンが有するアミノ基及びイミノ基の合計1モルに対して、0.5～6.0モルである。より好ましくは、1.0～5.5モルである。

10

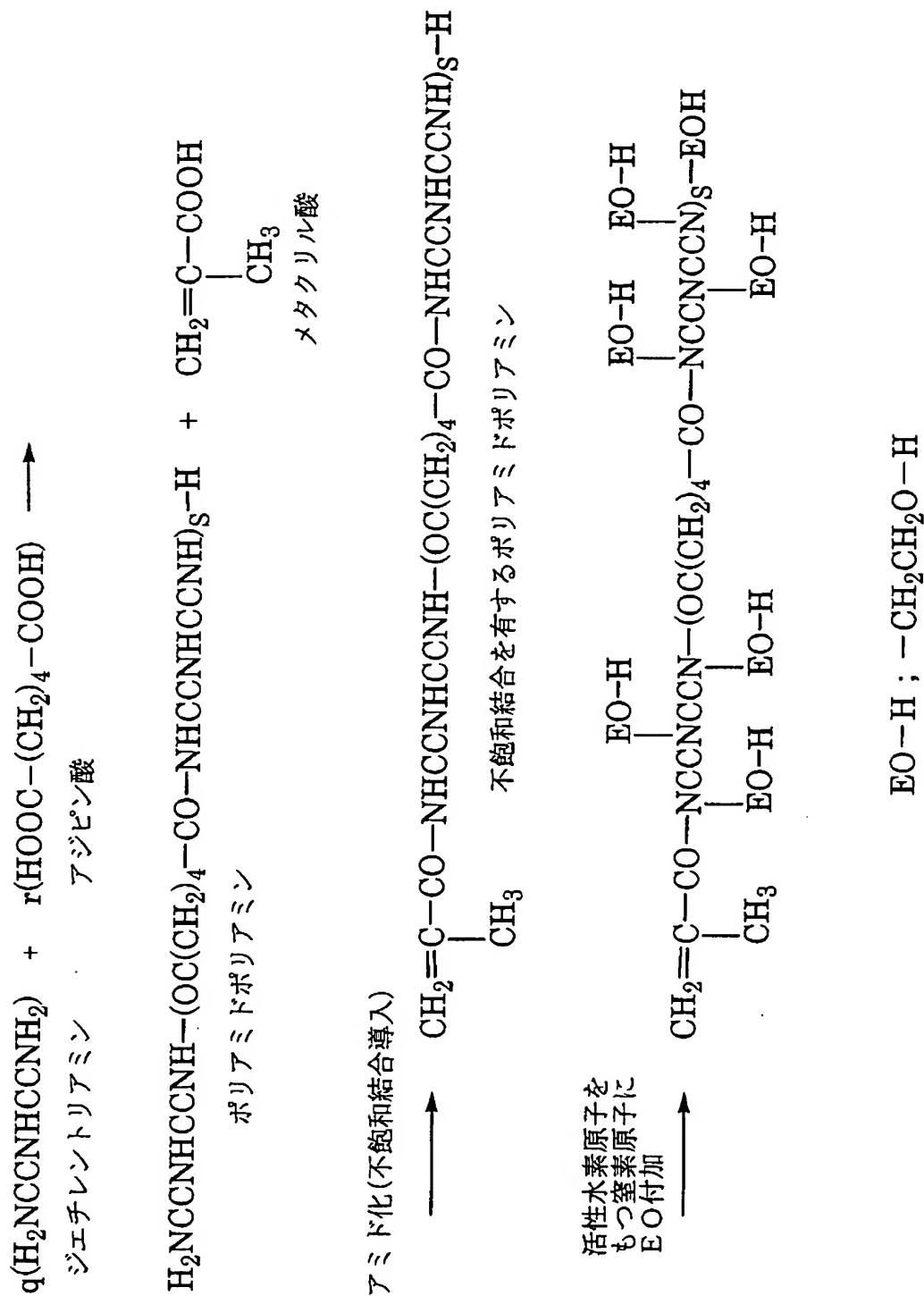
【0064】

上記ポリアミドポリアミン単量体（c）を化合物（c1）、化合物（c2）及び化合物（c3）から2段反応の縮重合反応により得る反応式の一例を下記に示す。

20

【0065】

【化4】



【 0 0 6 6 】

上記反応式中、EOは、エチレンオキシドを表し、-EO-Hは、不飽和結合を有するポリアミドポリアミンにおいて活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドが付加していることを表し、qは、ジエチレントリアミンのモル数を表し、rは、アジピン酸のモル数を表し、sは、アジピン酸とジエチレントリアミンとから形成される繰り返し単位のモル数を表す。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

上記ポリカルボン酸系重合体、すなわちポリカルボン酸系重合体（Ａ）やポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（Ｂ）を形成する単量体成分は、更に、必要に応じて、上記単量体（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）以外のその他の単量体（ｄ）を含んでもよい。その他の単量体（ｄ）としては、以下のものが好適である。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００６８】

スチレン、プロモスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；１，３－ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のジエン類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等の（メタ）アクリル酸エステル類；ヘキセン、ヘプテン、デセン等の α -オレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類。

10

【００６９】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数１～２２個のアルコールとのジエステル、上記不飽和ジカルボン酸類と炭素数１～２２のアミンとのジアミド、上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数２～４のグリコールとのジエステル。

【００７０】

ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、２－（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホネート、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、３－（メタ）アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、４－（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、２－メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩。

20

【００７１】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；アリルアルコール等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類。

30

【００７２】

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチルエチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物類。

40

【００７３】

次に、本発明におけるポリカルボン酸系重合体の製造方法における単量体成分の共重合方法を以下に説明する。

上記共重合方法としては、例えば、単量体成分と重合開始剤とを用いて、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス－２メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロ

50

パーオキシド等のパーオキシドが好適である。また、促進剤として、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0074】

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。このような連鎖移動剤としては、公知のものを1種又は2種以上使用できるが、疎水性連鎖移動剤を用いることもできる。

【0075】

上記疎水性連鎖移動剤とは、炭素数3以上の炭化水素基をもつチオール化合物又は25℃の水に対する溶解度が10%以下の化合物が好適であり、上述した連鎖移動剤や、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、プロモホルム、プロモトリクロロエタン等のハロゲン化物； α -メチルスチレンダイマー、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、ターピノーレン等の不飽和炭化水素化合物が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を含むことが好ましい。

【0076】

上記疎水性連鎖移動剤は、必要に応じて親水性連鎖移動剤1種又は2種と併用してもよい。このような親水性連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができ、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；2-アミノプロパン-1-オール等の1級アルコール；イソプロパノール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩が好適である。

【0077】

上記連鎖移動剤の反応容器への添加方法としては、滴下、分割投入等の連続投入方法を適用することができる。また、連鎖移動剤を単独で反応容器へ導入してもよく、単量体成分を構成するオキシアルキレン基を有する単量体、溶媒等とあらかじめ混同しておいてもよい。

【0078】

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行うことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体成分及び得られるポリカルボン酸系重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

【0079】

上記共重合方法において、単量体成分や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては、

10

20

30

40

50

反応容器に単量体成分の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に単量体成分の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体成分を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が好適である。このような方法の中でも、得られる重合体の分子量分布を狭く（シャープに）することができ、セメント組成物等の流動性を高める作用であるセメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい。また、単量体成分の共重合性が向上して得られる重合体の保存安定性がより向上することから、共重合中の反応容器内の水の濃度を50%以下に維持して共重合反応を行うことが好ましい。より好ましくは、40%以下であり、更に好ましくは、30%以下である。

10

【0080】

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、共重合温度としては、通常0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは、40℃以上であり、更に好ましくは、50℃以上であり、特に好ましくは、60℃以上である。また、より好ましくは、120℃以下であり、更に好ましくは、100℃以下であり、特に好ましくは、85℃以下である。

上記共重合方法により得られる重合体は、そのままでもセメント添加剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミンを用いることが好ましい。

20

【0081】

上記共重合方法では、上記不飽和カルボン酸系単量体（b）の中和率を0～60mol%として単量体成分の共重合を行うことが好ましい。不飽和カルボン酸系単量体（b）の中和率は、不飽和カルボン酸系単量体（b）の全モル数を100mol%としたときに、塩を形成している不飽和カルボン酸系単量体（b）のmol%で表されることになる。不飽和カルボン酸系単量体（b）の中和率が60mol%を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、50mol%以下であり、更に好ましくは、40mol%以下、更に好ましくは、30mol%以下であり、特に好ましくは、20mol%以下であり、最も好ましくは、10mol%以下である。

30

【0082】

上記不飽和カルボン酸系単量体（b）の中和率を0～60mol%として共重合を行う方法としては、全て酸型である不飽和カルボン酸系単量体（b）、すなわち全ての不飽和カルボン酸系単量体（b）において上記一般式（1）におけるMが水素原子であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、不飽和カルボン酸系単量体（b）をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するとき中和率を0～60mol%としたものを共重合に付することにより行う方法が好適である。

【0083】

本発明におけるポリカルボン酸系重合体（A）やポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）は、上述したように単量体成分を共重合してなるが、このような重合体の分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算での重量平均分子量（M_w）が、500以上であることが好ましく、また、50000以下であることが好ましい。500未満であると、これらのポリカルボン酸系重合体の減水性能が低下するおそれがあり、50000を超えると、ポリカルボン酸系重合体の減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは、5000以上であり、最も好ましくは8000以上である。また、より好ましくは、30000以下であり、最も好ましくは、10000以下である。なお、本明細書中、重合体の重量平均分子量は、下記GPC測定条件により測定される値である。

40

50

【0084】

GPC分子重量測定条件

使用カラム：東ソー社製TSK guard column SWXL+TSK gel G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水10999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水合物115.6gを溶かし、更に30%水酸化ナトリウム水溶液でpH6.0に調整した溶離液溶液を用いる。

打込み量：0.5%溶離液溶液100μL

溶離液流速：0.8mL/min

カラム温度：40℃

標準物質：ポリエチレングリコール、重量平均分子量(Mw)272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

。

検量線次数：三次式

検出器：日本Waters社製 410 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 3.21

【0085】

本発明のセメント混和剤は、上述したポリカルボン酸系重合体(A)及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)とポリアミドポリアミン(C)とを必須成分とするか、又は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)とそれ以外のポリカルボン酸系重合体(A)とを必須成分とするものである。このようなセメント混和剤は、セメント組成物等に混和することができる剤、すなわちセメント添加剤等を含んでなる剤を意味する。上記必須成分を主成分として含むセメント混和剤は、本発明の好ましい形態の一つである。

【0086】

上記ポリカルボン酸系重合体(A)、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体(B)、ポリアミドポリアミン(C)は、セメント添加剤の主成分として好適なものであり、それにより本発明のセメント混和剤を構成することもできる。このようなセメント添加剤について以下に説明する。

上記セメント添加剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に加えて用いることができる。また、超高強度コンクリートにも用いることができる。

上記セメント組成物としては、セメント、水、細骨材、粗骨材等を含む通常用いられるものが好適である。また、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石等の微粉体を添加したものであってもよい。

なお、超高強度コンクリートとは、セメント組成物の分野で一般的にそのように称されているもの、すなわち従来のコンクリートに比べて水/セメント比を小さくしてもその硬化物が従来と同等又はより高い強度となるようなコンクリートを意味し、例えば、水/セメント比が25質量%以下、更に20質量%以下、特に18質量%以下、特に14質量%以下、特に12質量%程度であっても通常の使用に支障をきたすことのない作業性を有するコンクリートとなり、その硬化物が60N/mm²以上、更に80N/mm²以上、より更に100N/mm²以上、特に120N/mm²以上、特に160N/mm²以上、特に200N/mm²以上の圧縮強度を示すことになるものである。

【0087】

上記セメントとしては、普通、早強、超早強、中庸熟、白色等のポルトランドセメント；アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメント等の混合ポルトランドセメントが好適である。上記セメントのコンクリート1m³当たりの配合量及び単位水量としては、例えば、高耐久性・高強度のコンクリートを製造するためには、単位水量100～185kg/m³、水/セメント比=10～70%とすることが好ましい。より好ましくは、単位水量120～175kg/m³、水/セメント比=20～65%である。

10

20

30

40

50

【0088】

上記セメント添加剤のセメント組成物への添加量としては、ポリカルボン酸系重合体（A）及び／又はポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）とポリアミドポリアミン（C）とが、又は、ポリアミドポリアミン単量体を共重合してなるポリカルボン酸系重合体（B）とそれ以外のポリカルボン酸系重合体とが、セメント質量の全量100質量%に対して、0.01質量%以上となるようにすることが好ましく、また、10質量%以下となるようにすることが好ましい。0.01質量%未満であると、性能的に不充分となるおそれがあり、10質量%を超えると、経済性が劣ることとなる。より好ましくは、0.05質量%以上であり、また、8質量%以下であり、更に好ましくは、0.1質量%以上であり、また、5質量%以下である。

10

なお、上記質量%は、固形分換算の値である。

【0089】

上記セメント添加剤は、通常用いられるセメント分散剤と併用することができる。上記セメント分散剤としては、以下のものが好適である。

リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平1-113419号公報に記載の如くアミノアリアルスルホン酸-フェノールホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系；特開平7-267705号公報に記載の如く（a）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩と、（b）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／若しくはその加水分解物、並びに／又は、その塩と、（c）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系化合物と、ポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩とを含むセメント分散剤；特許第2508113号明細書に記載の如くA成分として、（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B成分として、特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C成分として、特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤；特開昭62-216950号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル若しくはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）アリルエーテル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体。

20

30

【0090】

特開平1-226757号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、及び、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特公平5-36377号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特開平4-149056号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体；特開平5-170501号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体；特開平6-191918号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、並びに、（メタ）アリルスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体；特開平5-43288号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩；特公昭58-38380号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及び、これらの単

40

50

量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル。

【0091】

特公昭59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体；特開昭62-119147号公報に記載の如くスルホン酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩；特開平6-271347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開平6-298555号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開昭62-68806号公報に記載の如く3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩等のポリカルボン酸(塩)。これらセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0092】

上記セメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、上記セメント添加剤と上記セメント分散剤との配合質量の割合は、5～95：95～5であることが好ましい。より好ましくは、10～90：90～10である。

20

また、上記セメント添加剤は、他のセメント添加剤と組み合わせて用いることもできる。上記他のセメント添加剤としては、以下に示すような他の公知のセメント添加剤(材)等が挙げられる。

【0093】

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸(ナトリウム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、 β -1,3グルカン類(直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等)等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

30

【0094】

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

40

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミ

50

ンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0095】

（４）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（５）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（６）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（７）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（８）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0096】

（９）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン２－エチルヘキシルエーテル、炭素数１２～１４の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール、３－メチル－１－ブチン－３－オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0097】

（１０）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（１１）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（１２）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（１３）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（１４）シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

【0098】

（１５）ＡＥ剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ＡＢＳ（アルキルベンゼンスルホン酸）、ＬＡＳ（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又は

10

20

30

40

50

その塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0099】

（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

10

【0100】

（17）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（18）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（19）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2-メチル-2,4-ペンタジオール等のアルカンジオール類等。

20

（20）膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0101】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0102】

上記セメント添加剤は、上述した公知のセメント分散剤やセメント添加剤（材）の他に、セメント組成物の分散性、抑泡制等を向上させるものと併用させてもよい。

30

上記セメント添加剤や上記セメント分散剤をセメント組成物に加える方法としては、これらのセメント添加剤やセメント分散剤を混合してセメント混和剤とし、セメント組成物への混入を容易として行うことが好ましい。

【0103】

本発明のセメント混和剤は、各種のセメント組成物等に好適に適用することができるうえに、それを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができるものであることから、本発明のセメント混和剤を用いることにより、セメント組成物の減水性が向上してその硬化物の強度や耐久性が優れたものとなり、しかもセメント組成物を取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性となることから、土木・建築構造物等の構築における作業効率等が改善されることとなる。

40

【0104】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0105】

製造例1

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水661.5gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で70℃まで加

50

熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数10）711.2 g、メタクリル酸188.8 g、水225 g及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸12.0 gを混合したモノマー水溶液を4時間、並びに、5.2%過硫酸アンモニウム水溶液200 gを5時間かけて反応容器に滴下し、5.2%過硫酸アンモニウム水溶液滴下終了後、更に1時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して重量平均分子量17000の重合体水溶液1を得た。

【0106】

製造例2

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水100.1 gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25）112.6 g、メタクリル酸22.4 g、水225 g及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸1.1 gを混合したモノマー水溶液を4時間、並びに、5.2%過硫酸アンモニウム水溶液30 gを5時間かけて反応容器に滴下し、5.2%過硫酸アンモニウム水溶液滴下終了後、更に1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して重量平均分子量22600の重合体水溶液2を得た。

【0107】

製造例3

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に窒素雰囲気下、ジエチレントリアミン600.0 g、水133.1 gを仕込み、攪拌下にアジピン酸730.9 gを徐々に投入し、反応温度を150℃から155℃に制御して、反応生成水300 gを9時間かけて除去した。

【0108】

次いで、ハイドロキノンモノメチルエーテル1.7 g、メタクリル酸70.1 gを投入して7時間かけて反応生成水3.8 gを除去した。次いで、反応混合物の温度を130℃まで冷却して水903.4 gを投入した。

3 Lのオートクレーブに上記で得られたアミドアミン1978 gを仕込み、窒素置換を3回行い50℃まで昇温した。初気圧を窒素2.026×10² kPaに設定し、エチレンオキサイド564 gを2時間40分かけてフィードした。フィード終了後2時間熟成した。ポリアミドポリアミンEO付加物生成物が2547 gであった。

【0109】

製造例4

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水700部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で75℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数4）562.9部、メタクリル酸149.9部、水1022.8部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸8.8部を混合したモノマー水溶液を3時間で、製造例3のポリアミドポリアミンEO付加物水溶液256.0部を3時間で、並びに、過硫酸アンモニウム23.4部と水276.6部を混合した水溶液を4時間で滴下した。その後、1時間引き続いて75℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量9200の重合体水溶液3を得た。

【0110】

コンクリート試験条件

コンクリート配合

単位量 水：170 kg/m³、セメント（太平洋セメント社製：普通ポルトランドセメント）：378 kg/m³、粗骨材（青梅産碎石）：909.8 kg/m³、細骨材（大井川系川砂）：819.3 kg/m³

W/C = 45.0%、s/a = 47.0%

10

20

30

40

50

【0111】

また、セメント固形分100重量部に対する添加剤、添加量は表1、表2及び表3に示した通りとした。

上記条件下に、50L強制練ミキサーに、粗骨材、細骨材、セメントを投入して10秒間空練を行い、次いで、添加剤を配合した水を加えて更に60秒間混練を行い、コンクリートを製造した。得られたコンクリートのスランプフロー値、空気量の測定は日本工業規格（JIS A 1101、1128、6204）に準拠して行った。結果を表1、表2及び表3に示す。

【0112】

【表1】

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1~3 の合計 (質量%/C)	スラブ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例1	重合体1	0.18	69.1	PADAE0	0.080	30.7	MA404	0.0005	0.2	0.2605	21.5	4.0	◎
実施例2	重合体1	0.18	82.8	PADAE0	0.037	17.0	MA404	0.0005	0.2	0.2175	21.5	3.5	○
実施例3	重合体1	0.18	92.2	PADAE0	0.015	7.7	MA404	0.0002	0.1	0.1952	21.0	4.0	△
比較例1	重合体1	0.18	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0001	0.1	0.1801	20.5	5.1	×
比較例2	重合体2	0.15	99.4		0.000	0.0	MA303	0.00095	0.6	0.15095	19.0	4.6	×

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

10

20

30

40

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1~3 の合計 (質量%/C)	スラブ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例4	重合体1	0.16	78.0	重合体3	0.045	21.9	MA404	0.0002	0.1	0.2052	20.0	4.1	○
実施例5	重合体1	0.16	91.3	重合体3	0.015	8.6	MA404	0.0002	0.1	0.1752	19.5	4.2	x~△
比較例1	重合体1	0.18	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0001	0.1	0.1801	20.5	5.1	x

【 0 1 1 4 】

【 表 3 】

10

20

30

40

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1～3 の合計 (質量%/C)	スラブ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例6	重合体3	0.45	84.9	PADAE0	0.080	15.1	MA404	0.0003	0.1	0.5303	17.5	4.6	○
実施例7	重合体3	0.45	91.8	PADAE0	0.040	8.2	MA404	0.0003	0.1	0.4903	17.0	4.7	△
比較例3	重合体3	0.45	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0003	0.1	0.4503	17.0	4.7	×

10

20

30

40

【0115】

表1、表2及び表3中の記載は、以下のとおりである。

添加剤2) PADAE0とは、製造例3で製造したポリアミドポリアミンEO付加物である。

添加剤3) MA404とは、エヌエムビー社製の消泡剤(商品名、マイクロエア404)

50

であり、MA303とは、エヌエムビー社製のAE剤（商品名、マイクロエア303）である。

また、表1、表2及び表3中のコンクリートの状態としては、以下のように評価した。

◎：しっとり感、さらっと感があり状態非常に良好

○：コンクリートに粘り感がなく良好

△：若干粘性があるが状態良好

×：粘性があり状態不良

質量％／Cとは、セメント固形分100質量％に対する固形の質量割合である。

【0116】

ポリアミドポリアミンEO付加物（ポリアミドポリアミン）とセメント分散剤とを併用したコンクリートの状態は何れもしっとり感、さらっと感があり良好であったが、比較例1、2、3のポリアミドポリアミンEO付加物を併用していないセメント分散剤を用いたコンクリートではコンクリートに粘性、べたつき感があり状態が不良であった。

10

【0117】

【発明の効果】

本発明のセメント混和剤は、上述の構成よりなるので、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等の減水性を向上してその硬化物の強度や耐久性を優れたものとし、しかもそれを取り扱う現場において作業しやすくなるような粘性とすることができることから、基本性能に優れた土木・建築構造物等の構築において作業効率等を改善することができるものである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 4 B 103:30

(72)発明者 田中 宏道

神奈川県川崎市川崎区千鳥町1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DC06 DC12 DD02 DD13 EB08 EC77 EC86 GA13

GE02 JA15 JA20 JB21 JC08

4J027 AD04 BA06 BA07 CA03 CC01 CD00

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002174

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. C04B 24/26
C04B 24/12
C08F290/06
C08G 69/48
// C04B103:30

(21)Application number : 2003-105802

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2003

(72)Inventor : YUASA TSUTOMU
SAKAMOTO NOBORU
TANAKA HIROMICHI

(30)Priority

Priority number : 2002124579 Priority date : 25.04.2002 Priority country : JP

(54) ADMIXTURE FOR CEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an admixture for cement, with which the water reducing property of a cement composition can be improved, the strength and durability of the hardened body of the cement composition can be enhanced and the viscosity of the cement composition can be controlled so as to be handled easily at the work site, and to provide a method for manufacturing the admixture.

SOLUTION: This admixture contains a polycarboxylic acid-based polymer and polyamide-polyamine of ≥ 16 mass% on the basis of 100 mass% solid content of this admixture.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the cement admixture which comes to contain a polycarboxylic acid system polymer and polyamide polyamine,

This cement admixture comes to contain polyamide polyamine more than 16 mass % to solid content 100 mass % of cement admixture.

Cement admixture characterized by things.

[Claim 2]

It is the cement admixture which comes to contain a polycarboxylic acid system polymer and polyamide polyamine,

Said polycarboxylic acid system polymer comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer,

This cement admixture comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture.

Cement admixture characterized by things.

[Claim 3]

It is the cement admixture which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer,

This cement admixture comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture.

Cement admixture characterized by things.

[Claim 4]

Said cement admixture comes to contain two or more sorts of polycarboxylic acid system polymers.

Cement admixture according to claim 1, 2, or 3 characterized by things.

[Claim 5]

It is the approach of manufacturing the cement admixture which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize one sort or two sorts or more of polycarboxylic acid system polymers, polyamide polyamine, and/or polyamide polyamine monomers,

The manufacture approach of this cement admixture comes to contain the process which mixes the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polycarboxylic acid system polymer, polyamide polyamine, and/or a polyamide polyamine monomer.

The manufacture approach of the cement admixture characterized by things.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to cement admixture and its manufacture approach. It is related with the cement admixture which can offer the cement constituent which can demonstrate the high water reducing engine performance, and also is easy to deal with it in more detail, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The cement admixture containing a polycarboxylic acid system polymer is widely used for cement constituents, such as cement paste, mortar, and concrete, etc., and it is [cement admixture] indispensable in order to build engineering works, a building construction, etc. from a cement constituent. Such cement admixture will be used as a water reducing agent etc., and it will have the operation which raises reinforcement, endurance, etc. of a hardened material by raising the fluidity of a cement constituent and carrying out water reducing of the cement constituent. Such a water reducing agent has many track records as a high-performance AE water-reducing agent in order to demonstrate the high water reducing engine performance compared with water reducing agents, such as the conventional naphthalene system.

[0003]

By the way, in cement admixture, what can make the viscosity good is called for so that in addition to the water reducing engine performance to such a cement constituent it may be easy to carry out workability and may become in the site which deals with a cement constituent. That is, what can be made into viscosity which the cement admixture used as a water reducing agent tends to work in the site which deals with it while demonstrating the engine performance for which the viscosity of a cement constituent is reduced, although the water reducing engine performance by reducing the viscosity of a cement constituent will be demonstrated, and becomes is called for in manufacture sites, such as engineering works and a building construction. When cement admixture demonstrates such engine performance, the working efficiency in construction of engineering works, a building construction, etc. will be improved.

[0004]

The polyamine system monomer of the specification [JP,2000-191356,A] as compound A, A specific unsaturated-carboxylic-acid system monomer and the specific polyalkylene glycol system monomer as a compound C as a compound B It is related with the cement dispersing agent which uses as a principal component the water-soluble both-sexes mold copolymer of compound C=10-40 mass %:10-40 mass %:50 - 80 mass % which came out of comparatively, and which carried out copolymerization. compound A: -- compound B: -- It can use as a dispersant for ultrahigh strength concrete, and excelling in on-site workability is indicated.

[0005]

However, in all the examples in this official report, although compound A, Compound B, and Compound C were copolymerized and the water-soluble both-sexes mold copolymer had been obtained, when a high strength concrete was prepared, that viscosity was high, the scoop work piece was bad, and the problem was in workability. Therefore, there was room of the device it enables it to make into viscosity which is easy to work and becomes in the site which can apply suitable for various kinds of cement constituents etc., and also deals with it.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention aims at offering the cement admixture which can be made into viscosity which is made in

view of the above-mentioned present condition, is easy to work and becomes in the site which should improve water reducing nature, such as a cement constituent, should be excellent in the reinforcement and endurance of the hardened material, and moreover deals with it, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

this invention persons first note that a polycarboxylic acid system polymer can demonstrate the water reducing engine performance to a cement constituent etc. while examining the cement admixture excellent in water reducing nature or workability. With a polycarboxylic acid system polymer It finds out that it is effective in improving the viscosity of a cement constituent etc. if the polyamide polyamine which is the compound which has a nitrogen atom is used. (1) polycarboxylic-acid system polymer and polyamide polyamine are combined. And specify the amount of the polyamide polyamine used, or (2) specify the amount of the polycarboxylic acid system polymer used which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer combining the polycarboxylic acid system polymer and polyamide polyamine which come to copolymerize a polyamide polyamine monomer, or (3) If the amount of the polycarboxylic acid system polymer used which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer combining the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer is specified It hit on an idea of the above-mentioned technical problem for it to be splendidly solvable. In the manufacture approach of cement admixture, it finds out demonstrating the operation effectiveness of this invention also as an approach of coming to contain the process which mixes the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polycarboxylic acid system polymer, polyamide polyamine, and/or a polyamide polyamine monomer, and invention is reached.

[0008]

That is, this invention is cement admixture which comes to contain a polycarboxylic acid system polymer and polyamide polyamine, and the above-mentioned cement admixture is cement admixture which comes to contain polyamide polyamine more than 16 mass % to solid content 100 mass % of cement admixture.

[0009]

This invention is cement admixture which comes to contain a polycarboxylic acid system polymer and polyamide polyamine again, and it is also the cement admixture which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer with which the above-mentioned cement admixture comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture coming [the polycarboxylic acid system polymer with which the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer].

[0010]

This invention is cement admixture which comes further to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer, and the above-mentioned cement admixture is also the cement admixture which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture.

Below, this invention is explained in full detail.

[0011]

The cement admixture of this invention has three gestalten, the gestalt which combined (1) polycarboxylic-acid system polymer and polyamide polyamine, the gestalt which combined the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize (2) polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine, and the gestalt which combined the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize (3) polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer. In addition, a polyamide polyamine monomer has a polymerization nature partial saturation double bond among polyamide polyamine.

[0012]

In these gestalten, although a polycarboxylic acid system polymer, the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine may use one sort or two sorts or more, respectively, in the cement admixture of this invention, it is desirable to come to contain two or more sorts of polycarboxylic acid system polymers. In addition, two or more sorts of polycarboxylic acid system polymers mean that the polycarboxylic acid system polymer with which properties, such as a mean molecular weight, differ is two or more sorts.

In the following explanation, these components in this invention are also called a polycarboxylic acid

system polymer (A), the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine (C).

[0013]

In the gestalt of the above-mentioned cement additive, it sets in the gestalt of the above (1). The combination of a polycarboxylic acid system polymer (A) and polyamide polyamine (C), In combination with two sorts, or more than it and polyamide polyamine (C) of a polycarboxylic acid system polymer (A), and the gestalt of the above (2) The combination of the polycarboxylic acid system polymer (B) and polyamide polyamine (C) which come to copolymerize a polyamide polyamine monomer, The combination of a polycarboxylic acid system polymer (A), the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine (C), The combination of the polycarboxylic acid system polymer (B) and polyamide polyamine (C) which come to copolymerize two sorts, or more than it and a polyamide polyamine monomer of a polycarboxylic acid system polymer (A), Combination with the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polycarboxylic acid system polymer (A) and a polyamide polyamine monomer in the gestalt of the above (3), Combination with the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize two sorts, or more than it and a polyamide polyamine monomer of a polycarboxylic acid system polymer (A) etc. is mentioned.

Each of such combination is the desirable gestalten of this invention, and the gestalt more than using two sorts or it of a polycarboxylic acid system polymer (A) is a more desirable gestalt of this invention.

[0014]

In this invention, cement admixture comes to contain polyamide polyamine (C) more than 16 mass % to solid content 100 mass % of cement admixture in the gestalt of the above (1). The amount of the above-mentioned polyamide polyamine (C) used Preferably, it is more than 18 mass %, and is below 50 mass %. More preferably It is more than 20 mass %, and is below 50 mass %. More preferably It is more than 22 mass %, and is below 45 mass %, and is more than 24 mass % still more preferably, and is below 40 mass %, and is more than 26 mass % most preferably, and is below 35 mass %. In the above (2) and the gestalt of (3), cement admixture comes to contain the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture. Preferably, the amount of the polycarboxylic acid system polymer (B) used which comes to copolymerize the above-mentioned polyamide polyamine monomer is more than 15 mass %, and is below 50 mass %, and is more than 17 mass % more preferably, and is below 45 mass %, and is more than 19 mass % still more preferably, and is below 40 mass %, and is more than 21 mass % most preferably, and is below 35 mass %.

[0015]

Moreover, in the gestalt of the above (1), it is desirable to come to contain the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer more than 13 mass % to solid content 100 mass % in cement admixture, and it is desirable in the above (2) and the gestalt of (3) that cement admixture comes to contain polyamide polyamine (C) more than 18 mass % to solid content 100 mass % of cement admixture.

In addition, in the cement admixture of this invention, it is desirable to make into 100 mass % the solid content sum total of the polycarboxylic acid system polymer in cement admixture (A), the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine (C), and to adjust to the above-mentioned amount used.

[0016]

As a solid content measuring method of the cement admixture in this invention, the following approaches are suitable.

(Solid content measuring method)

1. Weigh an aluminum pan precisely.

A solid content measurement object is weighed precisely to the aluminum pan weighed precisely by 2.1.

3. Put the solid content measurement object weighed precisely by 2 for 1 hour into the dryer which carried out temperature control to 130 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind.

It takes out from a drier 4.1 hours after, and cools radiationally for 15 minutes within the desiccator of a room temperature.

It takes out from an after [5.15 minutes] desiccator, and an aluminum pan + measurement object is weighed precisely.

The mass of the aluminum pan obtained from the mass obtained by 6.5 by 1 is deducted, and solid content is

measured by ******(ing) fixed mass obtained by 2.

[0017]

As the measuring method of the solid content rate to the solid content of the cement admixture of the polyamide polyamine (C) in this invention, and a measuring method of the solid content rate to the solid content of the cement admixture of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, the following approaches are suitable.

1. Add the Para toluenesulfonic acid water solution of 20 mass % to the cement admixture water solution which adjusted solid content to 20 mass %, and adjust to pH2.0.

Temperature control of the mixture adjusted by 2.1 is carried out to 85 degrees C, and it is put for 1 hour.

3. Check that mixture has separated into two-layer and separate into a supernatant and precipitate.

4. A supernatant is condensed, carry out the quantum of the amount of Para toluenesulfonic acid with liquid chromatography, deduct the amount of Para toluenesulfonic acid, and obtain the mass of polyamide polyamine (C). the mass of the cement admixture which used the mass of the obtained polyamide polyamine (C) by 1 -- ******** -- the solid content rate of polyamide polyamine (C) is measured by things.

Equivalent water is added to the precipitate obtained by 5.3, temperature control is carried out to 85 degrees C, and it puts for 1 hour.

6. Check that mixture has separated into two-layer and separate into a supernatant and precipitate.

7. Condense a supernatant, carry out the quantum of the amount of Para toluenesulfonic acid with liquid chromatography, deduct the amount of Para toluenesulfonic acid and obtain the mass of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer.

the mass of the cement admixture which used the mass of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize the obtained polyamide polyamine monomer by 1 -- ******** -- the solid content rate of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer by things is measured.

[0018]

this invention -- and it is the approach of manufacturing the cement admixture which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize one sort or two sorts or more of polycarboxylic acid system polymers, polyamide polyamine, and/or polyamide polyamine monomers, and the manufacture approach of the above-mentioned cement admixture is also the manufacture approach of the cement admixture which comes to contain the process which mixes the polycarboxylic acid system polymer which comes to copolymerize a polycarboxylic acid system polymer, polyamide polyamine, and/or a polyamide polyamine monomer.

[0019]

In the above-mentioned cement admixture, the gestalt of above-mentioned (1) - (3) etc. is mentioned as a gestalt which comes to contain the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize one sort or two sorts or more of polycarboxylic acid system polymers (A), polyamide polyamine (C), and/or polyamide polyamine monomers.

In the manufacture approach of such cement admixture, one sort or two sorts or more of polycarboxylic acid system polymers (A) and the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize polyamide polyamine (C) and/or a polyamide polyamine monomer will be prepared, respectively, and it will manufacture by mixing.

[0020]

Below, the polycarboxylic acid system polymer (A) in this invention, the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine (C) are explained.

[0021]

As the above-mentioned polyamide polyamine (C), the polyamide polyamine which has a polymerization nature unsaturated bond, and the polyamide polyamine which does not have a polymerization nature unsaturated bond can be used as such a compound into 1 molecule that what is necessary is just the compound which has two or more amino groups and two or more amide association. Moreover, these may be used together. As polyamide polyamine which has a polymerization nature unsaturated bond, the polyamide polyamine monomer (c) mentioned later is suitable. The polyamide polyamine system compound to which 0-8 mols of alkylene oxide of carbon numbers 2-4 were made to add to a total of one mol of the amino group of the polyamide polyamine which 0.05-0.18 mols of ester with 0.8-0.95 mols of ester of a dibasic acid and/or a dibasic acid, and the alcohol of carbon numbers 1-4 and the alcohol of carbon numbers 1-4 are made to react to 1.0 mols of polyalkylene polyamine mentioned later as polyamide polyamine which

does not have a polymerization nature unsaturated bond, and is obtained, and an imino group is suitable.

[0022]

The thing which comes to copolymerize the monomer component which makes indispensable a polyalkylene glycol system partial saturation monomer (a) and an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) as the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (A) is suitable. more -- desirable -- polyalkylene -- a glycol -- a system -- partial saturation -- a monomer -- (-- a --) -- one - 99 -- mass -- % -- and -- unsaturated carboxylic acid -- a system -- a monomer -- (-- b --) -- 99 - one -- mass -- % -- containing -- a monomer -- a component -- copolymerizing -- becoming -- a thing -- it is -- further -- desirable -- polyalkylene -- a glycol -- a system -- partial saturation -- a monomer -- (-- a --) -- 40 - 97 -- mass -- % -- and -- unsaturated carboxylic acid -- a system -- a monomer -- (-- b --) -- 60 - three -- mass -- % -- containing -- a monomer -- a component -- copolymerizing -- becoming -- a thing -- it is .

[0023]

The thing which comes to copolymerize the monomer component which makes indispensable a polyalkylene glycol system partial saturation monomer (a), an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), and a polyamide polyamine monomer (c) as a polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize the above-mentioned polyamide polyamine monomer is suitable. being desirable -- a gestalt -- ***** -- polyalkylene -- a glycol -- a system -- partial saturation -- a monomer -- (-- a --) -- 98 - 40 -- mass -- % -- unsaturated carboxylic acid -- a system -- a monomer -- (-- b --) -- one - 50 -- mass -- % -- and -- a polyamide -- polyamine -- a monomer -- (-- c --) -- one - 50 -- mass -- % -- being indispensable -- ** -- carrying out -- a monomer -- a component -- copolymerizing -- becoming -- a thing -- it is .

Hereafter, a polyalkylene glycol system partial saturation monomer (a), an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), and a polyamide polyamine monomer (c) are also called a monomer (a), a monomer (b), and monomer (c), respectively.

[0024]

In the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (A) and a polyamide polyamine monomer, the above-mentioned monomer which will form these polycarboxylic acid system polymers may be used independently, respectively, and may use two or more sorts together. When the mass rate of these monomers separates from the above-mentioned range, there is a possibility that it may become impossible to demonstrate effectively the function which the repeat unit formed of each monomer has, and it may become impossible to fully discover the operation effectiveness of this invention. In the monomer component which forms the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (A) in addition, a monomer (a) and the mass rate of (b) In the monomer component which is mass [at the time of making the sum total of a monomer (a) and the mass of (b) into 100 mass %] %, and forms the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (B) The mass rate of a monomer (a), (b), and (c) is mass [at the time of making the sum total of the mass of a monomer (a), (b), and (c) into 100 mass %] %. Moreover, in this invention, the monomer of others other than the above-mentioned monomer can also be used so that it may mention later, but when using other monomers, it is desirable to make it the sum total of a monomer (a), (b), and (c) serve as a principal component into a monomer component.

[0025]

A polyalkylene glycol ester system monomer and an unsaturated alcohol polyalkylene glycol addition product are [that what is necessary is just what has a polymerization nature partial saturation copolymer and a polyalkylene glycol chain as the above-mentioned polyalkylene glycol system partial saturation monomer (a)] suitable. An unsaturated-carboxylic-acid polyalkylene glycol ester system compound is suitable, and polyalkylene (alkoxy) glycol monochrome (meta) acrylic ester is [that what is necessary is just the monomer which has the structure where the partial saturation radical and the polyalkylene glycol chain were combined through the ester bond as the above-mentioned polyalkylene glycol ester system monomer] suitable especially.

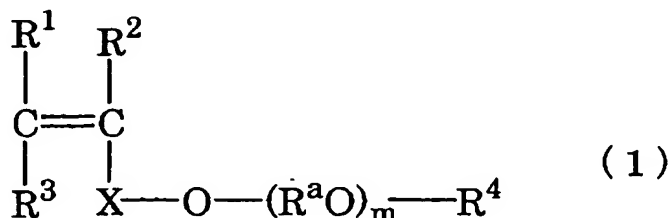
[0026]

As the above-mentioned unsaturated alcohol polyalkylene glycol addition product That what is necessary is just the compound which has the structure which the polyalkylene glycol chain added to the alcohol which has a partial saturation radical A vinyl alcohol alkylene oxide addition product, an allyl alcohol (meta) alkylene oxide addition product, A 3-butene-1-all alkylene oxide addition product, an isoprene alcoholic (3-methyl-3-butene-1-ol) alkylene oxide addition product, A 3-methyl-2-butene-1-all alkylene oxide addition product, a 2-methyl-3-butene-2-all alkylene oxide addition product, A 2-methyl-2-butene-1-all alkylene oxide addition product and a 2-methyl-3-butene-1-all alkylene oxide addition product are suitable.

Moreover, it is desirable that it is the compound expressed with the following general formula (1) as such an unsaturated alcohol polyalkylene glycol addition product.

[0027]

[Formula 1]



[0028]

the inside of the above-mentioned general formula (1), and R¹, R² and R³ are the same -- or it differs and a hydrogen atom or a methyl group is expressed. R⁴ expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20. R^a is the same -- or it differs and the alkylene group of carbon numbers 2-18 is expressed. m expresses the number of average addition mols of the oxy-alkylene group expressed with R^aO, and is the number of 1-300. X means that the carbon atom combined with X and oxygen atoms couple directly, when the radical which expresses the alkylene group of the bivalence of carbon numbers 1-5, or is expressed with R¹R³C=CR²- is a vinyl group.

[0029]

When two or more sorts of oxy-alkylene groups expressed with -(R^aO)- in the above-mentioned general formula (1) exist in the same unsaturated alcohol polyalkylene glycol addition product, the oxy-alkylene groups expressed with -(R^aO)- may be which addition gestalten, such as random addition and block addition and mutual addition.

[0030]

Although the oxy-alkylene group expressed with above-mentioned -(R^aO)- is the alkylene oxide addition product of carbon numbers 2-18, the structure of such an alkylene oxide addition product is structure formed of one sort of alkylene oxide, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, isobutylene oxide, 1-butene oxide, and 2-butene oxide, or two sorts or more. Also in such an alkylene oxide addition product, it is desirable that they are ethylene oxide, propylene oxide, and a butylene oxide addition product. Furthermore, that whose ethylene oxide is a subject is desirable.

[0031]

As for the oxy-alkylene group expressed with Above R^aO, it is desirable that it is what makes an oxyethylene radical a subject. In this case, a subject means occupying most in the number of existence of all oxy-alkylene groups. "most being occupied" -- all 100 mol % of oxy-alkylene groups -- when an inner oxyethylene radical is expressed with mol %, 50 - 100-mol % is desirable. [of the above] There is a possibility that the hydrophilic properties of an oxy-alkylene group may run short that it is less than [50 mol %], and the dispersibility ability of a cement particle may fall. desirable -- more than 60 mol % -- more -- desirable -- more than 70 mol % -- especially -- desirable -- more than 80 mol % -- it is more than 90 mol % most preferably.

[0032]

m which is the number of average addition mols of the oxy-alkylene group expressed with Above R^aO is the number of 1-300. When m exceeds 300, the polymerization nature of a monomer will fall. It is desirable that it is two or more and is two or more as the number of average addition mols of an oxy-alkylene group in -(R^aO)_m- as desirable range of m. Since there are hydrophilic property sufficient in order to distribute a cement particle etc., and a possibility that steric hindrance may not be acquired when m is less than two or the number of average addition mols of an oxy-alkylene group is less than two, there is a possibility that the outstanding fluidity cannot be acquired. In order to acquire the outstanding fluidity, as range of m, three or more are desirable and 280 or less are desirable. It is 20 or more especially preferably ten or more still more preferably five or more more preferably. Moreover, it is 150 or less especially preferably 250 or less more preferably. Moreover, as the number of average addition mols of an oxy-alkylene group, three or more are desirable and 280 or less are desirable preferably. More preferably, it is ten or more and is 20 or more still

more preferably. Moreover, more preferably, it is 250 or less, and it is 200 or less and is 150 or less especially preferably still more preferably. In addition, the number of average addition mols means the average of the number of mols of the organic radical concerned added into one mol of monomers. In order to obtain viscous low concrete, as range of m, three or more are desirable and 100 or less are desirable. It is four or more more preferably, and is 50 or less. Furthermore, preferably, it is four or more and is 30 or less. Especially preferably, it is five or more and is 25 or less. In addition, it can use as this monomer combining two or more kinds of average addition mol several m [of an oxy-alkylene group] different monomers. As a suitable combination, the combination of two kinds of ten or more (the difference of m is 20 or more preferably) monomers (a) or an each m [average addition mol several] difference is mentioned [the combination of three or more kinds of ten or more (the difference of m is 20 or more preferably) monomers (a) etc.] for the difference of m, for example. Average addition mol several m as range of m to combine Furthermore, the monomer of the range of 40-300 (a), Combination [with the monomer (a) of the range of 1-40] (20 or more [Ten or more preferably / however, the difference of m]) and average addition mol several m The monomer of the range of 20-300 (a), Combination (20 or more [Ten or more preferably / however, the difference of m]) with the monomer (a) of the range of 1-20 etc. is possible.

[0033]

If a carbon number exceeds 20, since the hydrophobicity of a polycarboxylic acid system polymer will become strong too much, the above R4 has a possibility that it may become impossible to acquire good dispersibility. As a desirable gestalt of R4, it is the hydrocarbon group or hydrogen of the point of dispersibility to the carbon numbers 1-20. It is a with a carbon number of two or less hydrocarbon group especially preferably three or less carbon number still more preferably ten or less carbon number more preferably. Also in a hydrocarbon group, a saturation alkyl group and a partial saturation alkyl group are desirable. These alkyl groups may be straight chains-like, or may be the letters of branching. Moreover, in order to make moderate the outstanding manifestation of the segregation prevention engine performance, and the air content taken into a cement constituent, it is desirable to consider as a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group, and it is desirable to consider as a with a carbon number of 20 or less hydrocarbon group. It is the hydrocarbon group of carbon numbers 5-10 more preferably. Also in a hydrocarbon group, a saturation alkyl group and a partial saturation alkyl group are desirable. These alkyl groups may be straight chains-like, or may be the letters of branching.

[0034]

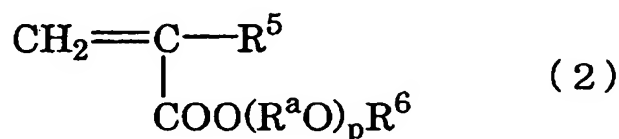
As the above-mentioned unsaturated alcohol polyalkylene glycol addition product Although what is necessary is just the object mentioned above, polyethylene-glycol mono-vinyl ether, Polyethylene-glycol monoallyl ether, the polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-2-propenyl) ether, The polyethylene-glycol monochrome (2-butenyl) ether, the polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-2-butenyl) ether, The polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-3-butenyl) ether, The polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-2-butenyl) ether, The polyethylene-glycol monochrome (1 and 1-dimethyl-2-propenyl) ether, The polyethylene polypropylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The methoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The ethoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The 1-propoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The cyclohexyloxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, 1-octyloxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The nonyl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The lauryl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The stearyl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The phenoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, The naphthoxy polyethylene-glycol monochrome (3-methyl-3-butenyl) ether, Methoxy polyethylene-glycol monoallyl ether, ethoxy polyethylene-glycol monoallyl ether, Phenoxy polyethylene-glycol monoallyl ether, the methoxy polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-2-propenyl) ether, The ethoxy polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-2-propenyl) ether and the phenoxy polyethylene-glycol monochrome (2-methyl-2-propenyl) ether are suitable.

[0035]

It is desirable that it is the compound expressed with the following general formula (2) as the above-mentioned (alkoxy) polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester.

[0036]

[Formula 2]



[0037]

R⁵ expresses a hydrogen atom or a methyl group among the above-mentioned general formula (2). R^a is the same -- or it differs and the alkylene group of carbon numbers 2-18 is expressed. R⁶ expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-30. p expresses the number of average addition mols of the oxy-alkylene group expressed with R^aO, and is the number of 2-300.

As the oxy-alkylene group expressed with -(R^aO)- in the above-mentioned general formula (2), or its desirable gestalt, it is the same as that of a general formula (1). Moreover, it is desirable from the point of improvement in the productivity [acrylic acid / (meta)] of esterification that the ethylene oxide part has added to a part for an esteratic site with an acrylic acid (meta).

[0038]

p which is the number of average addition mols of the oxy-alkylene group expressed with Above R^aO is the number of 2-300. When p exceeds 300, the polymerization nature of a monomer will fall. It is desirable that it is two or more and is two or more as the number of average addition mols of an oxy-alkylene group in - (R^aO) p- as desirable range of p. Since there are hydrophilic property sufficient in order to distribute a cement particle etc., and a possibility that steric hindrance may not be acquired when p is less than two or the number of average addition mols of an oxy-alkylene group is less than two, there is a possibility that the outstanding fluidity cannot be acquired. In order to acquire the outstanding fluidity, as range of p, three or more are desirable and 280 or less are desirable. It is 20 or more especially preferably ten or more still more preferably five or more more preferably. Moreover, it is 150 or less especially preferably 200 or less still more preferably 250 or less more preferably. Moreover, as the number of average addition mols of an oxy-alkylene group, five or more are desirable and 250 or less are desirable. It is 20 or more still more preferably ten or more more preferably. Moreover, it is 150 or less still more preferably 200 or less more preferably. In order to obtain viscous low concrete, as range of p, three or more are desirable, and 100 or less are desirable. It is four or more more preferably, and is 50 or less. Furthermore, preferably, it is four or more and is 30 or less. Especially preferably, it is five or more and is 25 or less. In addition, the number of average addition mols means the average of the number of mols of the organic radical concerned added into one mol of monomers. In addition, it can use as this monomer combining two or more kinds of monomers from which the number p of average addition mols of an oxy-alkylene group differs. As a suitable combination, the combination of two kinds of ten or more (the difference of p is 20 or more preferably) monomers (a) or the difference of each number p of average addition mols is mentioned [the combination of three or more kinds of ten or more (the difference of p is 20 or more preferably) monomers (a) etc.] for the difference of p, for example. As range of p to combine, the number p of average addition mols Furthermore, the monomer of the range of 40-300 (a), Combination (20 or more [Ten or more preferably / however, the difference of p]) with the monomer (a) of the range of 2-40 and the number p of average addition mols The monomer of the range of 20-300 (a), Combination (20 or more [Ten or more preferably / however, the difference of p]) with the monomer (a) of the range of 2-20 etc. is possible.

[0039]

If a carbon number exceeds 30, since the hydrophobicity of a polycarboxylic acid system polymer will become strong too much, the above R⁶ can acquire good dispersibility. As a desirable gestalt of R⁶, it is the hydrocarbon group or hydrogen of the point of dispersibility to the carbon numbers 1-20. It is a with a carbon number of two or less hydrocarbon group especially preferably three or less carbon number still more preferably ten or less carbon number more preferably. Also in a hydrocarbon group, a saturation alkyl group and a partial saturation alkyl group are desirable. These alkyl groups may be straight chains-like, or may be the letters of branching. Moreover, in order to make moderate the outstanding manifestation of the segregation prevention engine performance, and the air content taken into a cement constituent, it is desirable to consider as a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group, and it is desirable to consider as a with a carbon number of 20 or less hydrocarbon group. It is the hydrocarbon group of carbon numbers 5-10 more preferably. Also in a hydrocarbon group, a saturation alkyl group and a partial saturation

alkyl group are desirable. These alkyl groups may be straight chains-like, or may be the letters of branching.

[0040]

As the above-mentioned (alkoxy) polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester Although what is necessary is just to mention above, a methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, an octanol, a 2-ethyl-1-hexanol, The fatty alcohol of the carbon numbers 1-30 of nonyl alcohol, lauryl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, etc. The alicycle group alcohols of the carbon numbers 3-30, such as a cyclohexanol, allyl alcohol (meta), To either of the unsaturated alcohol of the carbon numbers 3-30 of 3-butene-1-ol, 3-methyl-3-butene-1-ol, etc. An esterification object with the alkoxy polyalkylene glycols which added 1-300 mols of alkylene oxide radicals of carbon numbers 2-18 especially the alkoxy polyalkylene glycols whose ethylene oxide is a subject, and an acrylic acid (meta) is suitable.

[0041]

As the above-mentioned esterification object, the polyethylene-glycol (Pori) (alkylene glycol of carbon numbers 2-4) (meta) acrylic ester shown below (alkoxy) is suitable.

Methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Methoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Methoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Ethoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, ethoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Ethoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Ethoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Propoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, propoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Propoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, propoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0042]

Butoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, butoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Butoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Butoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Pentoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, HEKISOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, HEKISOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, HEKISOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, HEKISOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0043]

Heptoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, heptoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Heptoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Heptoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Octoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, octoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Octoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Octoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Nona NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, nona NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Nona NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, nona NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0044]

Deca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, deca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Undeca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Undeca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Undeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Undeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Dodeca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, dodeca

NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Dodeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, dodeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0045]

Trideca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Trideca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Trideca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Trideca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Tetra-DEKANOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Tetra-deca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Tetra-deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Tetra-deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Pen TADEKANOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, PENTADEKANANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, PENTADEKANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, PENTADEKANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0046]

Hexa DEKANOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Hexa deca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Hexa deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Hexa deca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Heptadeca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Heptadeca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Heptadeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Heptadeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, OKUTADEKANOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, OKUTADEKANANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, OKUTADEKANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, OKUTADEKANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0047]

Nonadeca NOKISHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Nonadeca NANOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Nonadeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Nonadeca NOKISHI {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Cyclo pentoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Cyclo pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Cyclo pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Cyclo pentoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Cyclohexoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Cyclohexoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Cyclohexoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, cyclohexoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate.

[0048]

As the above-mentioned (alkoxy) polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester Besides the compound expressed with the above-mentioned general formula (1), phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Phenoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, Phenoxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Phenoxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate, Allyloxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, (Meta) Allyloxy {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol} monochrome (meta) acrylate, (Meta) (Meta) Allyloxy {polyethylene-glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate and allyloxy (meta) {polyethylene-glycol (Pori) propylene glycol (Pori) butylene-glycol} monochrome (meta) acrylate are suitable.

[0049]

As the above-mentioned polyalkylene glycol ester system monomer, the polyalkylene (alkoxy) glycol mono-maleate and polyalkylene (alkoxy) glycol JIMAREIN acid ester other than polyalkylene (alkoxy) glycol monochrome (meta) acrylic ester are suitable. As such a monomer, the following etc. are suitable.

[0050]

The half ester of the alkyl polyalkylene glycol and the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid system monomer which made 1-300 mols of oxy-alkylenes of carbon numbers 2-4 add to the alcohol of 1-22 carbon numbers, or the amine of carbon numbers 1-22, Diester; The half ester of the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid system monomer and a polyalkylene glycol with 2-300 average addition mols of the glycol of carbon numbers 2-4, Diester; TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, ethylene (Pori) GURIKORUJI (meta) acrylate, Alkylene (Pori) GURIKORUJI (meta) acrylate, such as polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate and ethylene glycol (Pori) (Pori) propylene GURIKORUJI (meta) acrylate; Triethylene glycol JIMARETO, Alkylene glycol (Pori) JIMARETO, such as polyethylene-glycol JIMARETO

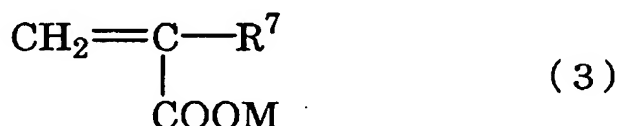
[0051]

Although what is necessary is just the monomer which has a polymerization nature partial saturation radical and the radical which can form a carbanion as an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) in this invention, a partial saturation monocarboxylic acid system monomer, a partial saturation dicarboxylic acid system monomer, etc. are suitable.

It is the compound expressed with the following general formula (3) to intramolecular as a desirable gestalt as the above-mentioned partial saturation monocarboxylic acid system monomer that what is necessary is just the monomer which has a partial saturation radical and every one radical which can form a carbanion.

[0052]

[Formula 3]



[0053]

R⁷ expresses a hydrogen atom or a methyl group among the above-mentioned general formula (3). M expresses a hydrogen atom, a metal atom, ammonium, or an organic amine radical (organic ammonium). As a metal atom in M of the above-mentioned general formula (3), trivalent metal atoms, such as metal atom; aluminum of bivalence, such as alkaline-earth-metal atoms, such as metal atom; calcium of monovalence, such as alkali-metal atoms, such as a lithium, sodium, and a potassium, and magnesium, and iron, are suitable. Moreover, as an organic amine radical, alkanolamine radicals, such as an ethanolamine radical, a diethanolamine radical, and a triethanolamine radical, and a triethylamine radical are suitable. Furthermore, you may be ammonium. as such a partial saturation monocarboxylic acid system monomer --, such as an acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid, -- these univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, and an organic amine salt (organic ammonium salt) are suitable. From the field of the improvement in cement dispersibility ability also in these to a methacrylic acid; it is desirable to use the univalent metal salt, a divalent metal salt, ammonium salt, and an organic amine salt, and it is suitable as an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b).

[0054]

Although what is necessary is just the monomer which has two for the radical which can form one and a carbanion in intramolecular for a partial saturation radical as the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid system monomer, those anhydrides are suitable for a maleic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, a fumaric acid, etc. those univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, an organic amine salt, etc.

as the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) -- these -- others -- the half ester of a partial saturation dicarboxylic acid system monomer and the alcohol of 1-22 carbon numbers, a half amide with partial saturation dicarboxylic acid and the amine of carbon numbers 1-22, the half ester of a partial saturation dicarboxylic acid system monomer and the glycol of carbon numbers 2-4, and the half amide of maleamic acid and the glycol of carbon numbers 2-4 are suitable.

[0055]

As a polyamide polyamine monomer (c) in this invention As opposed to 1.0 mols [polyamine / polyalkylene / although what is necessary is just polyamide polyamine which has a polymerization nature unsaturated bond / [it is also hereafter called a compound (c1)]] Below ester [of a dibasic acid and/or a

dibasic acid, and the alcohol of carbon numbers 1-4] called compound (c2) In 0.8-0.95 mols and a list, below ester [of an acrylic acid (meta) and/or (meta) an acrylic acid, and the alcohol of carbon numbers 1-4] called compound (c3) As opposed to a total of one mol of the amino group of the polyamide polyamine which has the unsaturated bond which 0.05-0.18 mols are made to react and is obtained, and an imino group The polyamide polyamine system compound to which 0-8 mols of alkylene oxide of carbon numbers 2-4 were made to add is suitable.

[0056]

As the above-mentioned compound (c1), one sort of diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, pentaethylenehexamine, dipropylenetriamine, a tripropylene tetramine, and tetrapropylene pentamine or two sorts or more are [that what is necessary is just the compound which has two or more alkylene groups, and two or more amino groups and imino groups] suitable for 1 intramolecular, and it is desirable to use diethylenetriamine, triethylenetetramine, etc. from the ease of acquisition or the point of a manufacturing cost especially.

[0057]

As the above-mentioned compound (c2), one sort of the ester of a malonic acid, a succinic acid, a fumaric acid, a maleic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a phthalic acid, an azelaic acid, sebacic acid, and these and the alcohol of carbon numbers 1-4 or two sorts or more are suitable, and it is desirable to use an adipic acid from the ease of acquisition or the point of a manufacturing cost especially.

[0058]

As the above-mentioned compound (c3), one sort of the ester of acrylic acids (meta), such as an acrylic acid (meta), and a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), and the alcohol of carbon numbers 1-4 or two sorts or more are suitable.

As alcohol of the carbon numbers 1-4 which form the above-mentioned compound (c2) and a compound (c3), one sort of a methanol, ethanol, propanol, butanols, or those isomers or two sorts or more are suitable.

[0059]

Although the polyamide polyamine which the above-mentioned compound (c1), a compound (c2), and a compound (c3) are made to react, and has an unsaturated bond will be obtained, compounds other than these compounds may be used additionally, and it is not necessary to use them. In order to obtain the polyamide polyamine which has an unsaturated bond, it becomes indispensable to carry out the condensation polymerization reaction of a compound (c1), a compound (c2), and the compound (c3), and the well-known condensation polymerization reacting method can be used. For example, after carrying out the condensation polymerization reaction of a compound (c1) and the compound (c2) first and obtaining polyamide polyamine, a compound (c1), a compound (c2), and a compound (c3) will be performed to coincidence by the package reacting method which carries out a condensation polymerization reaction from the two-step reacting method for carrying out the condensation polymerization reaction of this polyamide polyamine and compound (c3), and the beginning. By these reacting methods, each compound may be put in block, a reaction may be given, and a reaction may be given gradually or sequentially. By these reacting methods etc., a condensation polymerization reaction, i.e., an amidation reaction, will be performed, a polyamide chain will be formed, the acrylic-acid (meta) residue originating in a compound (c3) will be located in the end of a polyamide chain, and polyamide polyamine will have an unsaturated bond.

[0060]

the mol of the compound (c1) which forms the polyamide polyamine which has the above-mentioned unsaturated bond, a compound (c2), and a compound (c3) -- as a ratio of a number, they are 0.8-0.95 mols (c2) of compounds, and 0.05-0.18 mols (c3) of compounds to 1.0 mols (c1) of compounds. By this the product in which the compound (c1) and the compound (c2) carried out the condensation polymerization reaction It becomes polyamide polyamine which has the chain length of the fixed range formed by carrying out a condensation polymerization reaction on the average so that a mole ratio may be set to a compound (c1) / compound (c2) = 5 / 4 - 20/19. It will originate in such structure and the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer will demonstrate high water reducing nature and distributed stability. When the chain length of polyamide polyamine becomes shorter than this, there is a possibility that the distributed stability of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer to 1.0 mols (c1) of compounds as a compound (c2) is less than 0.8 mols may fall. When the chain length of polyamide polyamine becomes longer than this (i.e., if a compound (c2) exceeds 0.95 mols to 1.0 mols (c1) of compounds), there is a possibility that the water reducing nature of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer may fall.

[0061]

as the ratio of the above-mentioned number of mols -- again -- 1.0 mols (c1) of compounds -- receiving -- the mol of a compound (c3) -- there is a possibility that the rate that a polyamide polyamine monomer (c) is incorporated into a polycarboxylic acid system polymer as a number is less than 0.05 may fall, and the function which the repeat unit formed from a polyamide polyamine monomer (c) demonstrates may fall. Moreover, when it exceeds 0.18 mols, there is a possibility that the structure of the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer may turn into the three-dimensional structure too much, and it may become impossible to fully demonstrate the operation effectiveness of this invention. the mol of a compound (c3) -- it is desirable to make it become 0.1-0.17 mols to 1.0 mols (c1) of compounds as a number.

[0062]

It is a polyamide polyamine system compound (a polyamide polyamine monomer (c) will be obtained.) to a total of one mol of the amino group which the polyamide polyamine which has the above-mentioned unsaturated bond has, and an imino group by making 0-8 mols of alkylene oxide of carbon numbers 2-4 add. As alkylene oxide of the carbon numbers 2-4 made to add to the amino group and imino group of the polyamide polyamine which has an unsaturated bond, one sort of ethylene oxide, propylene oxide, and butylene oxide or two sorts or more are suitable.

[0063]

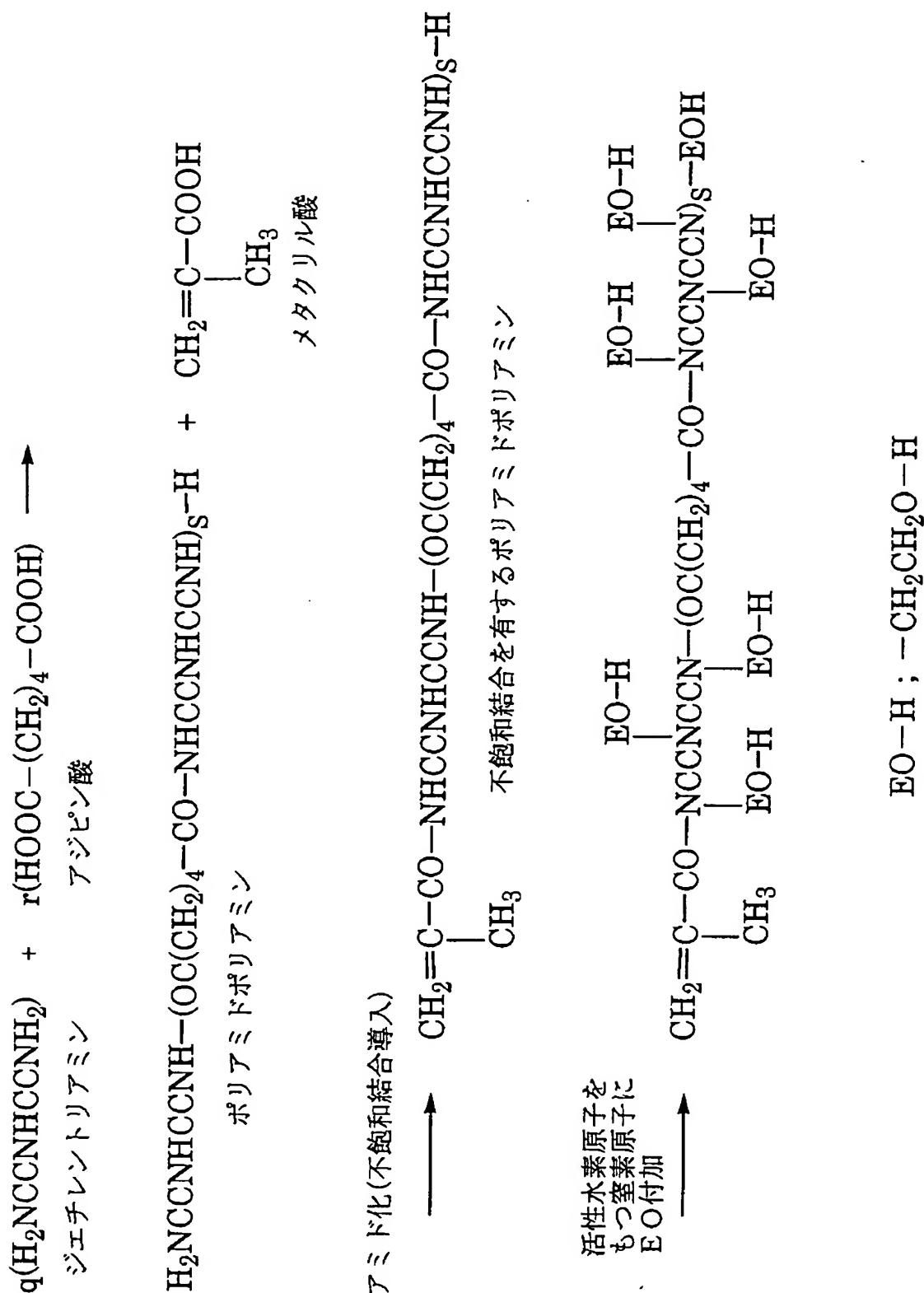
Although the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 may be made to add to both the amino group which the polyamide polyamine which has an unsaturated bond has, and both [either or] and it is not necessary to make it add in order to obtain the above-mentioned polyamide polyamine monomer (c), it is desirable to make it add. In this case, the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 will be added to the nitrogen atom with an active hydrogen atom of the amino group or an imino group. When the number of addition mols of the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 exceeds eight mols, it will originate in the molecular weight of a polyamide polyamine monomer (c) becoming large, the number of the nitrogen atoms in the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer will decrease, and the operation effectiveness of this invention can fully be demonstrated. The desirable number of addition mols of the alkylene oxide of carbon numbers 2-4 is 0.5-6.0 mols to a total of one mol of the amino group which the polyamide polyamine which has an unsaturated bond has, and an imino group. It is 1.0-5.5 mols more preferably.

[0064]

An example of the reaction formula which obtains the above-mentioned polyamide polyamine monomer (c) from a compound (c1), a compound (c2), and a compound (c3) by the condensation polymerization reaction of a two-step reaction is shown below.

[0065]

[Formula 4]



[0066]

EO expresses ethylene oxide among the above-mentioned reaction formula, it means that ethylene oxide has added -EO-H to the nitrogen atom which has an active hydrogen atom in the polyamide polyamine which has an unsaturated bond, q expresses the number of mols of diethylenetriamine, r expresses the number of mols of an adipic acid, and s expresses the number of mols of the repeat unit formed from an adipic acid and

diethylenetriamine.

[0067]

The monomer component which forms the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize the above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (A), i.e., a polycarboxylic acid system polymer, and a polyamide polyamine monomer may also contain the monomer (d) of others other than the above-mentioned monomer (a), (b), and (c) further if needed. As other monomers (d), the following are suitable. These may be used independently and may use two or more sorts together.

[0068]

Styrene, such as styrene, bromostyrene, chloro styrene, and methyl styrene; 1,3-butadiene, Dienes, such as an isoprene and an isobutylene; (meta) A methyl acrylate, An ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) pentyl, (Meta) Acrylic ester (meta), such as acrylic-acid hexyl, acrylic-acid (meta) DESHIRU, and acrylic-acid (meta) lauryl; A hexene, (Meta) Vinyl ester [, such as alkyl vinyl ether; vinyl acetate,], such as the alpha olefin; methyl vinyl ether, such as a heptene and decene, ethyl vinyl ether, and butyl vinyl ether; allyl ester, such as an acetic-acid allyl compound

[0069]

The diester of the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid system monomer and the alcohol of 1-22 carbon numbers, diamide with the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid and the amine of carbon numbers 1-22, diester of the above-mentioned partial saturation dicarboxylic acid system monomer and the glycol of carbon numbers 2-4.

[0070]

Hexane JIORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, 2 organic-functions (meta) acrylate, such as TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate; Vinyl sulfonate, Allyl compound sulfonate, 2-(meta) acryloxyethyl sulfonate, (Meta) 3-(meta) acryloxypropyl sulfonate, 3-(meta) acryloxy-2-hydroxypropyl sulfonate, The 3-(meta) acryloxy-2-hydroxypropyl sulfophenyl ether, 3-(meta) acryloxy-2-hydroxypropyl oxy-sulfo benzoate, 4-(meta) acryloxy butyl sulfonate, acrylamide (meta) methylsulfonic acid, (Meta) They are those univalent metal salts, a divalent metal salt, ammonium salt, and an organic amine salt to partial saturation sulfonic acids, such as an acrylamide ethyl sulfonic acid, isobutane sulfonic acid (meta) acrylamide, and a styrene sulfonic acid, and a list.

[0071]

Partial saturation amino compounds, such as allyl compound; dimethylaminoethyl (meta) acrylate [, such as partial saturation amides; allyl alcohol,], such as acrylamide, acrylic (meta) alkylamide, N-methylol (meta) acrylamide, N, and N-dimethyl (meta) acrylamide; (Meta) Vinyl ether or allyl compound ether, such as methoxy polyethylene-glycol mono-vinyl ether, polyethylene-glycol mono-vinyl ether, the methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether, and the polyethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether.

[0072]

Acrylate (meta) compounds, such as hydroxyethyl (meta) acrylate, hydroxypropyl (meta) acrylate, methoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxyethyl (meta) acrylate, butoxy ethyl ethyl (meta) acrylate, and methoxy propyl (meta) acrylate

[0073]

Next, the copolymerization approach of the monomer component in the manufacture approach of the polycarboxylic acid system polymer in this invention is explained below.

For example, it can carry out with well-known polymerization methods, such as solution polymerization and a bulk polymerization, using a monomer component and a polymerization initiator as the above-mentioned copolymerization approach. A well-known thing can be used as a polymerization initiator, and peroxide, such as azo compound; benzoyl peroxide, such as persulfate; hydrogen-peroxide; azobis-2 methyl propione amidine hydrochlorides, such as ammonium persulfate, sodium persulfate, and potassium persulfate, and azo-isobutyro-dinitrile, lauroyl peroxide, and cumene hydro peroxide, is suitable. Moreover, amine compounds, such as reducing-agent; ethylenediamine, such as a sodium hydrogensulfite, a sodium sulfite, Mohr's salt, PIRO sodium bisulfite, formaldehyde sodium sulfoxylate, and an ascorbic acid, ethylenediaminetetraacetic acid sodium, and a glycine, can also be used together as an accelerator. These polymerization initiators and accelerators may be used independently, respectively, and may use two or more sorts together.

[0074]

In the above-mentioned copolymerization approach, a chain transfer agent can also be used if needed. a thing well-known as such a chain transfer agent -- one sort -- or although two or more sorts can be used, a

hydrophobic chain transfer agent can also be used.

[0075]

The above-mentioned hydrophobic chain transfer agent has the solubility suitable for 10% or less of compound to thiol compounds or 25-degree C water with a carbon numbers of three or more hydrocarbon group. The chain transfer agent mentioned above, a butane thiol and an octane thiol, the Deccan thiol, A dodecane thiol, a hexadecane thiol, an OKUTA decane thiol, A cyclohexyl mercaptan, a thiophenol, thioglycolic acid octyl, 2-mercaptopropionic acid octyl, 3-mercaptopropionic acid octyl, Mercaptopropionic acid 2-ethylhexyl ester, octanoic-acid 2-mercaptoethylester, 1, 8-dimercapto - 3, 6-dioxo octane, Deccan trithiol, Thiol system chain transfer agents, such as dodecyl mercaptan; A carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, Halogenides, such as a methylene chloride, bromoform, and BUROMO trichloroethane; unsaturated hydrocarbon compounds, such as an alpha-methyl-styrene dimer, alpha-terpinene, gamma-terpinene, a dipentene, and TAPINOREN, are suitable. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable that the thiol system chain transfer agent which has a carbon numbers of three or more hydrocarbon group is included also in these.

[0076]

The above-mentioned hydrophobic chain transfer agent may be used together with one sort of hydrophilic chain transfer agents, or two sorts if needed. A well-known thing can be used as such a hydrophilic chain transfer agent. Mercaptoethanol, the thioglycerol, thioglycolic acid, mercaptopropionic acid, 2-mercaptopropionic acid, 3-mercaptopropionic acid, thiomalic acid, thiol system chain transfer agent [, such as 2-mercapto ethane sulfonic acid,]; --; 1st class alcoholic [, such as 2-amino propane-1-ol,] --; 2nd class alcoholic [, such as isopropanol,] -- phosphorous acid -- Hypophosphorous acid, and its salts (sodium hypophosphite, hypophosphorous acid potassium, etc.) and sulfurous acid, a hydrogen sulfite, ** 2 thionic acid, a meta-pile sulfurous acid, and its salt (a sodium sulfite --) Low-grade oxides, such as a sodium hydrogensulfite, sodium dithionite, sodium metabisulfite, potassium sulfite, a potassium hydrogensulfite, a ** 2 thionic-acid potassium, and potassium metabisulfite, and the salt of those are suitable.

[0077]

As the addition approach to the reaction container of the above-mentioned chain transfer agent, the continuation injection approaches, such as dropping and separate charging, are applicable. Moreover, a chain transfer agent may be independently introduced to a reaction container, and you may mix up with a monomer, a solvent, etc. which have the oxy-alkylene group which constitutes a monomer component beforehand.

[0078]

A batch process or continuous system can also perform the above-mentioned copolymerization approach. Moreover, in the case of copolymerization, a well-known thing can be used as a solvent used if needed, and ketones, such as ester; acetones, such as aromatic series, such as alcohols; benzene, such as water; methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, toluene, a xylene, a cyclohexane, and n-heptane, or aliphatic hydrocarbon; ethyl acetate, and a methyl ethyl ketone, are suitable. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable to use also in these one sort or two sorts or more of solvents chosen from the group which consists of water and lower alcohol of carbon numbers 1-4 from the soluble point of a monomer component and the polycarboxylic acid system polymer obtained.

[0079]

In the above-mentioned copolymerization approach as the addition approach to reaction containers, such as a monomer component and a polymerization initiator How to perform copolymerization by teaching all the monomer components to a reaction container and adding a polymerization initiator in a reaction container; A part of monomer component is taught to a reaction container. How to perform copolymerization by adding a polymerization initiator and the remaining monomer components in a reaction container; the approach of teaching a polymerization solvent to a reaction container and adding the whole quantity of a monomer and a polymerization initiator etc. is suitable. Since the cement dispersibility which is the operation which can narrow the molecular weight distribution of the polymer obtained (for Sharp), and raises the fluidity of a cement constituent etc. also in such an approach can be improved, it is desirable to perform copolymerization by the approach of trickling a polymerization initiator and a monomer into a reaction container serially. Moreover, since the preservation stability of the polymer with which copolymeric [of a monomer component] is obtained by improving improves more, it is desirable to maintain the concentration of the water in the reaction container under copolymerization to 50% or less, and to perform a copolymerization reaction. More preferably, it is 40% or less and is 30% or less still more preferably.

[0080]

In the above-mentioned copolymerization approach, although suitably set as copolymerization conditions, such as copolymerization temperature, by the copolymerization approach and solvent which are used, the polymerization initiator, and the chain transfer agent, as copolymerization temperature, it is desirable that it is usually 0 degrees C or more, and it is desirable that it is 150 degrees C or less. More preferably, it is 40 degrees C or more, and still more preferably, it is 50 degrees C or more, and is 60 degrees C or more especially preferably. Moreover, more preferably, it is 120 degrees C or less, and it is 100 degrees C or less, and is 85 degrees C or less especially preferably still more preferably.

Although the polymer obtained by the above-mentioned copolymerization approach is used as a principal component of a cement additive even when it remains as it is, it may be further neutralized and used with an alkaline substance if needed. As an alkaline substance, it is desirable to use mineral salt; ammonia; organic amines, such as a hydroxide of univalent metal and a divalent metal, a chloride, and a carbonate.

[0081]

It is desirable to perform copolymerization of a monomer component by the above-mentioned copolymerization approach, using the neutralization index of the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) as 0 - 60-mol%. When the neutralization index of an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) makes 100-mol% the total number of mols of an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), it will be expressed with mol% of the unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) which forms the salt. When the neutralization index of an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) exceeds 60-mol%, there is a possibility that the conversion in a copolymerization process may not increase, the molecular weight of the polymer obtained may fall, or manufacture effectiveness may fall. more -- desirable -- less than [50mol%] -- it is -- further -- desirable -- less than [40mol%] -- still more preferably, it is less than [30mol%], and especially preferably, it is less than [20mol%] and is less than [10mol%] most preferably.

[0082]

As an approach of performing copolymerization, using the neutralization index of the above-mentioned unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) as 0 - 60-mol% The approach of performing by ***** given to copolymerization, without neutralizing that whose M in the above-mentioned general formula (1) is a hydrogen atom in the unsaturated-carboxylic-acid system monomer which is an acid type altogether (b), i.e., no unsaturated-carboxylic-acid system monomers, (b), When neutralizing an unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) in the gestalt of salts, such as sodium salt and ammonium salt, using an alkaline substance, the approach of performing by ***** which gives to copolymerization what made the neutralization index 0 - 60-mol% is suitable.

[0083]

Although a monomer component is copolymerized and the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize the polycarboxylic acid system polymer (A) and polyamide polyamine monomer in this invention becomes as mentioned above, it is desirable that the weight average molecular weight (Mw) in the polyethylene-glycol conversion by gel permeation chromatography (henceforth "GPC") is 500 or more as molecular weight of such a polymer, and it is desirable that it is 500000 or less. When there is a possibility that the water reducing engine performance of these polycarboxylic acid system polymers may fall that it is less than 500 and 500000 is exceeded, there is a possibility that the water reducing engine performance of a polycarboxylic acid system polymer and slump loss prevention ability may fall. It is 5000 or more and is 8000 or more most preferably. Moreover, it is 300000 or less and is 100000 or less most preferably. In addition, the weight average molecular weight of a polymer is a value measured by the following GPC Measuring condition among this specification.

[0084]

GPC determination-of-molecular-weight conditions

The column used: TSKguardcolumn SWXL+TSKgeby TOSOH CORP. 1 G4000 SWXL+G3000 SWXL+G2000SWXL

Eluate: Melt 115.6g of sodium acetate trihydrate to 10999g of water, and an acetonitrile 6001g mixed solvent, and use the eluate solution adjusted to pH6.0 in the sodium-hydroxide water solution 30 more%.

The amount of placing: 0.5% eluate solution 100microL

The eluate rate of flow: 0.8 mL/min

Column temperature: 40 degrees C

Reference material: A polyethylene glycol, weight average molecular weight (Mw) 272500, 219300, 85000, 46000, 24000, 12600, 4250, 7100, 1470.

Calibration-curve degree: Cubic polynomial

Detector: Product made from Japanese Waters 410 Differential refraction detector

Analysis software: Product made from Japanese Waters MILLENNIUM Ver.3.21

[0085]

The cement admixture of this invention uses as an indispensable component the polycarboxylic acid system polymer (B) and polyamide polyamine (C) which come to copolymerize the polycarboxylic acid system polymer (A) and/or polyamide polyamine monomer which were mentioned above, or uses as an indispensable component the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer (A). Such cement admixture means ** which comes to contain ** which can mix with a cement constituent etc., i.e., a cement additive etc. The cement admixture which contains the above-mentioned indispensable component as a principal component is one of the desirable gestalten of this invention.

[0086]

The above-mentioned polycarboxylic acid system polymer (A), the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and polyamide polyamine (C) are suitable as a principal component of a cement additive, and, thereby, can also constitute the cement admixture of this invention. Such a cement additive is explained below.

In addition to cement constituents, such as cement paste, mortar, and concrete, the above-mentioned cement additive can be used. Moreover, it can use also for ultrahigh strength concrete.

As the above-mentioned cement constituent, the thing containing cement, water, a fine aggregate, coarse aggregate, etc. usually used is suitable. Moreover, pulverized coal, such as fly ash, a blast furnace slag, silica fume, and a limestone, may be added.

In addition, the thing generally called ultrahigh strength concrete such in the field of the cement constituent, Namely, concrete with which the hardened material serves as the former, an EQC, or higher reinforcement even if it makes water / cement ratio small compared with the conventional concrete is meant. Water / cement ratio especially below 25 mass % and also below 20 mass % For example, below 18 mass % It becomes the concrete which has the workability which does not cause trouble especially to anticipated use below 14 mass % even if it is 12 mass % extent. the hardened material -- two or more [60Ns //mm] -- the compressive strength of two or more [200Ns //mm] will be shown more two or more [160Ns //mm] two or more [120Ns //mm] especially two or more [100 moreNs //mm] two or more [80 moreNs //mm].

[0087]

As the above-mentioned cement, blended Portland cement, such as Portland cement; alumina cement, such as high-early-strength, super-high-early-strength one, mean heat, and white, fly ash cement, Portland blast furnace cement, and pozzolanic cement, is usually suitable. concrete 1m of the above-mentioned cement -- in order to manufacture the concrete of high endurance and high intensity, for example as the loadings and water content per unit volume of concrete per three -- water content per unit volume of concrete 100 - 185 kg/m³, and water / cement ratio -- considering as =10-70% is desirable. more -- desirable -- water content per unit volume of concrete 120 - 175 kg/m³, and water / cement ratio -- it is =20-65%.

[0088]

As an addition to the cement constituent of the above-mentioned cement additive The polycarboxylic acid system polymer (B) and polyamide polyamine (C) which come to copolymerize a polycarboxylic acid system polymer (A) and/or a polyamide polyamine monomer Or the polycarboxylic acid system polymer (B) which comes to copolymerize a polyamide polyamine monomer, and the other polycarboxylic acid system polymer receive whole-quantity 100 mass % of the amount of cement. It is desirable to make it become more than 0.01 mass %, and it is desirable to make it become below 10 mass %. Economical efficiency will be inferior, when there is a possibility of becoming inadequate efficiently it being under 0.01 mass % and 10 mass % is exceeded. More preferably, it is more than 0.05 mass %, and is below 8 mass %, and is more than 0.1 mass % still more preferably, and is below 5 mass %.

In addition, the above-mentioned mass % is the value of solid content conversion.

[0089]

The above-mentioned cement additive can be used together with the cement dispersing agent usually used. As the above-mentioned cement dispersing agent, the following are suitable.

Ligninsulfonic acid salt; Polyol derivative; Naphthalene sulfonic-acid formalin condensate; melamine sulfonic-acid formalin condensate; -- polystyrene sulfonate salt; -- JP,1-113419,A -- like a publication -- aminosulfonic acid system [, such as an amino aryl sulfonic-acid-phenol-formaldehyde condensate,]; -- like a publication to JP,7-267705,A (a) As a component, the copolymer and/or its salt of a polyalkylene glycol

monochrome (meta) acrylic ester system compound and an acrylic-acid (meta) system compound, (b) As a component, in the copolymer of a polyalkylene glycol monochrome (meta) allyl compound ether system compound and a maleic anhydride and/or its hydrolyzate, and a list / As the salt and a (c) component, or a polyalkylene glycol monochrome (meta) allyl compound ether system compound, On the patent No. 2508113 specifications, like a publication The cement dispersing agent containing a copolymer and/or its salt with the maleate of a polyalkylene glycol system compound; as an A component (Meta) As the copolymer of the polyalkylene glycol ester of an acrylic acid, and an acrylic acid (meta) (salt), and a B component As a specific polyethylene-glycol polypropylene-glycol system compound and a C component To JP,62-216950,A, like a publication (meta) Concrete admixture which consists of a specific surfactant; The polyethylene (propylene) glycol ester or the polyethylene (propylene) glycol monochrome (meta) allyl compound ether of an acrylic acid, (Meta) The copolymer which becomes an allyl compound sulfonic acid (salt) and a list from an acrylic acid (meta) (salt).

[0090]

To JP,1-226757,A, like a publication (meta) The polyethylene (propylene) glycol ester of an acrylic acid, To JP,5-36377,B, like a publication (meta) The copolymer which consists of an allyl compound sulfonic acid (salt) and an acrylic acid (meta) (salt); The polyethylene (propylene) glycol ester of an acrylic acid, (Meta) An allyl compound sulfonic acid (salt) or p-(meta) allyloxy benzenesulfonic acid (salt), (Meta) In a list An acrylic acid (Meta) copolymer; JP,4-149056,A which consists of a (salt) -- like a publication -- copolymer [of the polyethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether and a maleic acid (salt)]; -- JP,5-170501,A -- like (meta) a publication -- the polyethylene glycol ester of an acrylic acid -- An allyl compound sulfonic acid (salt), an acrylic acid (meta) (salt), alkane diol monochrome (meta) acrylate, (Meta) To JP,6-191918,A, like a publication alpha which has an amide group in polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylate and a molecule, the copolymer which consists of a beta-partial saturation monomer; The polyethylene-glycol monochrome (meta) allyl compound ether, Polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, acrylic-acid (meta) alkyl ester, (Meta) In an acrylic acid (salt) and a list (Meta) copolymer; JP,5-43288,A which consists of an allyl compound sulfonic acid (salt) or p-(meta) allyloxy benzenesulfonic acid (salt) -- like a publication -- the copolymer of alkoxy polyalkylene glycol monoallyl ether and a maleic anhydride -- or The hydrolyzate or its salt; the copolymer which becomes JP,58-38380,B from polyethylene-glycol monoallyl ether, a maleic acid, and these monomers and the monomer which can be copolymerized like a publication, its salt, or its ester.

[0091]

To JP,59-18338,B, like a publication A polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic ester system monomer, (Meta) the copolymer which becomes copolymer; JP,62-119147,A which consists of an acrylic-acid system monomer, and these monomers and the monomer which can be copolymerized from the monomer in which this and copolymerization are possible according to the acrylic ester and the need of having a sulfonic group like a publication (meta) -- or To JP,6-271347,A, like a publication The salt; The copolymer of alkoxy polyalkylene glycol monoallyl ether and a maleic anhydride, To JP,6-298555,A, like a publication An esterification reactant with the polyoxyalkylene derivative which has an alkenyl radical at the end; The copolymer of alkoxy polyalkylene glycol monoallyl ether and a maleic anhydride, An esterification reactant with the polyoxyalkylene derivative which has a hydroxyl group at the end; The alkenyl ether system monomer which added ethylene oxide etc. to specific unsaturated alcohol, such as 3-methyl-3-butene-1-ol, like the publication at JP,62-68806,A, Polycarboxylic acid (salt), such as a copolymer which consists of an unsaturated-carboxylic-acid system monomer, and these monomers and the monomer which can be copolymerized, or its salt. These cement dispersing agents may be used independently and may use two or more sorts together.

[0092]

Although it is not uniquely determined by the difference between the class of cement dispersing agent to be used, combination, a test condition, etc. when using together the above-mentioned cement dispersing agent, as for the rate of the combination mass of the above-mentioned cement additive and the above-mentioned cement dispersing agent, it is desirable that it is 5-95:95-5. It is 10-90:90-10 more preferably. Moreover, the above-mentioned cement additive can also be used combining other cement additives. As a cement additive besides the above, other well-known cement additives (**) as shown below etc. are mentioned.

[0093]

Water soluble polymer matter : (1) Polyacrylic acid (sodium), polymethacrylic acid (sodium), Unsaturated-carboxylic-acid polymerization objects, such as sodium salt of a polymer lane acid (sodium), an acrylic acid,

and a maleic-acid copolymerization object; A polyethylene glycol, The polymers or those copolymers of polyoxyethylenes, such as a polypropylene glycol, or polyoxypropylene; Methyl cellulose, Ethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Nonionic cellulose ether, such as a carboxymethyl cellulose, carboxy ethyl cellulose, and hydroxypropylcellulose; Yeast glucan and xanthan gum, Beta-1,3-glucan (if the shape of a straight chain and branched-chain any are sufficient and an example is given) Curdlan, a paramylum, a pachyman, a scleroglucan, a laminaran etc. -- etc. -- the copolymer of the acrylic acid which has an amino group in the polysaccharide; polyacrylamide; polyvinyl alcohol; starch; starch phosphoric ester; sodium alginate; gelatin; intramolecular manufactured by microorganism fermentation, its quaternary compound, etc.

[0094]

(2) Giant-molecule emulsion : (meta) the copolymerization object of various vinyl monomers, such as acrylic-acid alkyl, etc.

Retarder : (3) A gluconic acid, glucoheptonic acid, an arabonic acid, a malic acid, or a citric acid, And these sodium, a potassium, calcium, magnesium, In hydroxy acid lists, such as mineral salt, such as ammonium and triethanolamine, or organic salt, the salt; glucose, Fructose, a galactose, saccharose, a xylose, apiose, Oligosaccharides, such as monosaccharides, such as a ribose and isomerized sugar, and a disaccharide, a trisaccharide, or oligosaccharides, such as a dextrin, Or polysaccharide, such as a dextran, These saccharides [, such as included molasses,]; -- sugar-alcohol [, such as a sorbitol,]; -- magnesium-silicofluoride; -- a phosphoric-acid list -- the salt or ester-of-boric-acid; -- amino carboxylic-acid and its salt; -- alkali -- meltable -- protein; humic-acid; -- tannic-acid; -- phenol; -- polyhydric-alcohol [, such as a glycerol,]; -- friend NOTORI The (methylene-phosphonic-acid) 1-hydroxy ethylidene -1, 1-diphosphonic acid, Phosphonic acid, its derivatives, etc., such as an ethylenediamine tetrapod (methylene phosphonic acid), diethylenetriamine PENTA (methylene phosphonic acid) and these alkali-metal salts, and an alkaline-earth-metal salt.

[0095]

(4) A high-early-strength agent and an accelerator : formate; alkanolamine; alumina cement; calcium aluminates silicate, such as a chloride; sulfate; potassium-hydroxide; sodium-hydroxide; carbonate; thiosulfate; formic acid, formic-acid calcium, etc., such as fusibility calcium salt; ferric chloride, such as a calcium chloride, nitrous-acid calcium, a calcium nitrate, a calcium bromide, and a calcium iodide, and a magnesium chloride, etc.

(5) Mineral oil system defoaming agent : kerosene, a liquid paraffin, etc.

(6) Fats-and-oils system defoaming agent : animal and vegetable oils, sesame oil, castor oil, these alkylene oxide addition products, etc.

(7) Fatty-acid system defoaming agent : oleic acid, stearin acid, these alkylene oxide addition products, etc.

(8) Fatty-acid-ester system defoaming agent : glycerol mono-triricinolate, an alkenyl succinic-acid derivative, sorbitol mono-laurate, sorbitol trio REETO, a natural wax, etc.

[0096]

(9) oxy-alkylene system defoaming agent: (Pori) -- polyoxyalkylene [, such as an oxyethylene (Pori) oxypropylene addition product,]; -- the diethylene-glycol heptyl ether -- The polyoxyethylene oleyl ether, polyoxypropylene butyl ether, The polyoxyethylene polyoxypropylene 2-ethylhexyl ether, Oxy-(Pori) alkyl ether, such as an oxyethylene oxypropylene addition product to the higher alcohol of carbon numbers 12-14; Polyoxypropylene phenyl ether, Oxy-(Pori) alkylene (alkyl) aryl ether, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether; 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, Acetylene ether which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide to acetylene alcohol, such as 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol and 3-methyl-1-butyn-3-ol; Diethylene-glycol oleate, Oxy-(Pori) alkylene fatty acid ester, such as diethylene-glycol lauryl acid ester and ethylene glycol distearic acid ester; Polyoxyethylene sorbitan mono-lauric-acid ester, Oxy-(Pori) alkylene sorbitan fatty acid esters, such as polyoxyethylene sorbitan triolein acid ester; A polyoxypropylene methyl ether sodium sulfate, Oxy-(Pori) alkylene alkyl (aryl) ethereal sulfate ester salts, such as a polyoxyethylene dodecyl phenol ether sodium sulfate; (Pori) Oxy-(Pori) alkylene alkyl phosphoric ester [, such as oxyethylene stearyl phosphoric ester,]; Oxy-(Pori) alkylene alkylamines, such as a polyoxyethylene lauryl amine; polyoxyalkylene amide etc.

[0097]

(10) Alcoholic system defoaming agent : octyl alcohol, hexadecyl alcohol, acetylene alcohol, and glycols

(11) Amide system defoaming agent : acrylate polyamine etc.

(12) Phosphoric ester system defoaming agent : tributyl phosphate, sodium octyl phosphate, etc.

(13) Metallic soap system defoaming agent : aluminum stearate, calcium oleate, etc.

(14) Silicone system defoaming agent : dimethyl silicon oil, a silicone paste, a silicone emulsion, an organic denaturation polysiloxane (polyorganosiloxanes, such as dimethylpolysiloxane), fluoro silicon oil, etc.

[0098]

(15) AE agent : rosin soap, saturation or unsaturated fatty acid, a hydroxy sodium stearate, lauryl sulfate, ABS (alkylbenzene sulfonic acid) and LAS (straight chain alkylbenzene sulfonic acid), alkane sulfonate, the polyoxyethylene alkyl (phenyl) ether, polyoxyethylene alkyl (phenyl) ethereal sulfate ester or its salt, polyoxyethylene alkyl (phenyl) ether phosphoric ester or its salt, a protein ingredient, an alkenyl sulfo succinic acid, alpha olefin sulfonate, etc.

[0099]

The other world side activator : (16) The aliphatic series monohydric alcohol which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as octadecyl alcohol and stearyl alcohol, The alicyclic monohydric alcohol which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as loon ethyl alcohol, The univalent mercaptan which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as dodecyl mercaptan, The alkylphenol which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as nonyl phenol, The amine which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as a dodecyl amine, To the carboxylic acid which has 6-30 carbon atoms in intramoleculars, such as a lauric acid and stearin acid The polyalkylene oxide derivatives ten mols or more of alkylene oxide, such as ethylene oxide and propylene oxide, were made to add; You may have an alkyl group or an alkoxyl group as a substituent. The anionic alkyl diphenyl ether sulfonates; various surfactants in which two phenyl groups which have a sulfone radical carried out ether linkage; Alkylamine acetate, various cationic surfactant;, such as alkyl trimethylammonium chloride, -- various Nonion nature surfactant; -- various amphoteric surface active agents etc.

[0100]

(17) Waterproofing agent : a fatty acid (salt), fatty acid ester, fats and oils, silicon, paraffin, asphalt, a wax, etc.

(18) Rust-proofer : a nitrite, phosphate, a zinc oxide, etc.

(19) Crocodile and it is reduction agent:polyoxy alkyl ether;2-methyl. - Alkane diols, such as 2 and 4-pentanediol

(20) Expansive additive : an ettringite system, a coal system, etc.

[0101]

As other well-known cement additives (**), a cement wetting agent, a thickener, a separation reduction agent, a flocculant, a drying shrinkage reduction agent, an improver on the strength, a self-leveling agent, a rust-proofer, a coloring agent, an antifungal agent, a blast furnace slag, fly ash, a cinder ash, a clinker ash, a HASUKU ash, silica fume, silica powder, gypsum fibrosum, etc. can be mentioned. These well-known cement additive (**) may be used independently, and may use two or more sorts together.

[0102]

The above-mentioned cement additive may be made to use together with what raises the dispersibility of a cement constituent, a foam inhibition system, etc. other than the well-known cement dispersing agent and cement additive (**) which were mentioned above.

It is desirable to mix these cement additives and cement dispersing agents, to consider as cement admixture as an approach of adding the above-mentioned cement additive and the above-mentioned cement dispersing agent to a cement constituent, and to perform mixing to a cement constituent as easy.

[0103]

Can apply the cement admixture of this invention suitable for various kinds of cement constituents etc., and also Since it can consider as viscosity which is easy to work and becomes in the site which deals with it, by using the cement admixture of this invention Since it becomes the viscosity which becomes that in which the water reducing nature of a cement constituent improved and the reinforcement and endurance of the hardened material were excellent, is easy to work and becomes in the site which moreover deals with a cement constituent, the working efficiency in construction of engineering works, a building construction, etc. will be improved.

[0104]

[Example]

Although an example is hung up over below and this invention is further explained to a detail, this invention is not limited only to these examples. In addition, especially, as long as there is no notice, the "section" shall mean the "weight section" and "mass %" shall be meant"%."

[0105]

The example 1 of manufacture

661.5g of water was taught to the glass reactor equipped with a thermometer, an agitator, dropping equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling system, the nitrogen purge of the inside of a reactor was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Methoxy polyethylene-glycol monoacrylate (ten average addition mols of ethylene oxide) 711.2g, The monomer water solution which mixed 12.0g of 3-mercapto pro BION acids as 188.8g of methacrylic acids, 225g of water, and a chain transfer agent 4 hours, It is dropped at a reaction container, pouring 200g of ammonium persulfate water solutions on a list 5.2% for 5 hours. After 5.2% ammonium persulfate water-solution dropping termination, temperature was succeedingly maintained at 70 degrees C for further 1 hour, the polymerization reaction was completed, the sodium-hydroxide water solution neutralized to pH7.0 30%, and the polymer water solution 1 of weight average molecular weight 17000 was obtained.

[0106]

The example 2 of manufacture

100.1g of water was taught to the glass reactor equipped with a thermometer, an agitator, dropping equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling system, the nitrogen purge of the inside of a reactor was carried out to the bottom of stirring, and it heated to 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Methoxy polyethylene-glycol monoacrylate (25 average addition mols of ethylene oxide) 112.6g, The monomer water solution which mixed 1.1g of 3-mercaptopropionic acid as 22.4g of methacrylic acids, 225g of water, and a chain transfer agent 4 hours, It is dropped at a reaction container, pouring 30g of ammonium persulfate water solutions on a list 5.2% for 5 hours. After 5.2% ammonium persulfate water-solution dropping termination, temperature was succeedingly maintained at 80 degrees C for further 1 hour, the polymerization reaction was completed, the sodium-hydroxide water solution neutralized to pH7.0 30%, and the polymer water solution 2 of weight average molecular weight 22600 was obtained.

[0107]

The example 3 of manufacture

Diethylenetriamine 600.0g and 133.1g of water were taught to the glass reactor equipped with a thermometer, an agitator, dropping equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling system under nitrogen-gas-atmosphere mind, 730.9g of adipic acids was gradually thrown into the bottom of stirring, reaction temperature was controlled from 150 degrees C to 155 degrees C, and 300g of produced water was removed over 9 hours.

[0108]

Subsequently, hydroquinone monomethyl ether 1.7g and 70.1g of methacrylic acids were thrown in, and 3.8g of produced water was removed over 7 hours. Subsequently, the temperature of a reaction mixture was cooled to 130 degrees C, and 903.4g of water was thrown in.

Amide amine 1978g obtained above was taught to the autoclave of 3L, and the temperature up of the nitrogen purge was carried out to 50 degrees C of deeds 3 times. The first atmospheric pressure was set as nitrogen 2.026x102kPa, and feed of the ethyleneoxide 564g was carried out over 2 hours and 40 minutes. It riped after feed termination for 2 hours. The polyamide polyamine EO addition product product was 2547g.

[0109]

The example 4 of manufacture

The water 700 section was taught to the glass reactor equipped with a thermometer, an agitator, dropping equipment, nitrogen installation tubing, and a reflux cooling system, the nitrogen purge of the inside of a reactor was carried out to the bottom of churning, and it heated to 75 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. It is 3 hours in 3 hours about the 256.polyamide polyamine EO addition product water-solution 0 section of the example 3 of manufacture in the monomer water solution which mixed the 3-mercaptopropionic acid 8.8 section as the methoxy polyethylene-glycol-monomethacrylate (four average addition mols of ethylene oxide) 562.9 section, the methacrylic-acid 149.9 section, the 1022.water 8 section, and a chain transfer agent, and the water solution which mixed the 23.ammonium persulfate 4 section and the 276.water 6 section in the list was dropped in 4 hours. Then, temperature was succeedingly maintained at 75 degrees C for 1 hour, the polymerization reaction was completed, and the polymer water solution 3 of weight average molecular weight 9200 was obtained.

[0110]

Concrete test condition

Concrete combination

Unit quantity Water: 170 kg/m³, cement (Taiheiyo Cement [Corp.] make: ordinary portland cement):378 kg/m³, coarse aggregate (crushed stone from Ome):909.8 kg/m³, fine aggregate (Oigawa system river

sand):819.3 kg/m³

W/C=45.0%, s/a=47.0%

[0111]

Moreover, the additive and addition to the cement solid content 100 weight section were carried out as shown in Table 1, 2, and 3.

Under the above-mentioned condition, coarse aggregate, a fine aggregate, and cement were thrown in, ***** was performed for 10 seconds, subsequently, the water which blended the additive was added, kneading was performed for 60 more seconds, and concrete was manufactured at 50L turbomixer. The slump flow value of the obtained concrete and measurement of an air content were performed based on Japanese Industrial Standards (JIS A 1101, 1128, and 6204). A result is shown in Table 1, 2, and 3.

[0112]

[Table 1]

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1～3 の合計 (質量%/C)	スラップ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例1	重合体1	0.18	69.1	PADAE0	0.080	30.7	MA404	0.0005	0.2	0.2605	21.5	4.0	◎
実施例2	重合体1	0.18	82.8	PADAE0	0.037	17.0	MA404	0.0005	0.2	0.2175	21.5	3.5	○
実施例3	重合体1	0.18	92.2	PADAE0	0.015	7.7	MA404	0.0002	0.1	0.1952	21.0	4.0	△
比較例1	重合体1	0.18	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0001	0.1	0.1801	20.5	5.1	×
比較例2	重合体2	0.15	99.4		0.000	0.0	MA303	0.00095	0.6	0.15095	19.0	4.6	×

[0113]

[Table 2]

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1～3 の合計 (質量%/C)	スランブ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例4	重合体1	0.16	78.0	重合体3	0.045	21.9	MA404	0.0002	0.1	0.2052	20.0	4.1	○
実施例5	重合体1	0.16	91.3	重合体3	0.015	8.6	MA404	0.0002	0.1	0.1752	19.5	4.2	x~△
比較例1	重合体1	0.18	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0001	0.1	0.1801	20.5	5.1	x

[0114]

[Table 3]

	添加剤1	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤2	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤3	添加量 (質量%/C)	添加剤の 合計に 対する 質量割合(%)	添加剤 1～3 の合計 (質量%/C)	スラブ値 (cm)	空気量 (容積%)	コンクリート の状態
実施例6	重合体3	0.45	84.9	PADAE0	0.080	15.1	MA404	0.0003	0.1	0.5303	17.5	4.6	○
実施例7	重合体3	0.45	91.8	PADAE0	0.040	8.2	MA404	0.0003	0.1	0.4903	17.0	4.7	△
比較例3	重合体3	0.45	99.9		0.000	0.0	MA404	0.0003	0.1	0.4503	17.0	4.7	×

[0115]

The publication in Table 1, 2, and 3 is as follows.

Additive 2PADAE0 is the polyamide polyamine EO addition product manufactured in the example 3 of

manufacture.

It is a defoaming agent made from ENUEMUBI (a trade name, micro air 404), and is [MA /404 / additive 3] an AE agent made from ENUEMUBI (a trade name, micro air 303) in MA303.

Moreover, as a condition of the concrete in Table 1, 2, and 3, it evaluated as follows.

O : -- gently -- admiration -- entirely -- admiration -- it is -- a condition -- very good

O : good [be / it is sticky to concrete and / no admiration / and]

** : It is condition fitness although it is viscous a little.

x : It is viscous and is a poor condition.

Mass % / C is the solid mass rates to cement solid content 100 mass %.

[0116]

Gently, all had viscosity and a feeling of stickiness in concrete with admiration and the concrete which used the cement dispersing agent which is not using together the polyamide polyamine EO addition product of the examples 1, 2, and 3 of a comparison although it is [admiration] entirely and was good, and the condition was [the condition of the concrete which used together the polyamide polyamine EO addition product (polyamide polyamine) and the cement dispersing agent] poor.

[0117]

[Effect of the Invention]

Since the cement admixture of this invention consists of an above-mentioned configuration and it can consider as viscosity which is easy to work and becomes in the site which should improve water reducing nature, such as cement constituents, such as cement paste, mortar, and concretê, should be excellent in the reinforcement and endurance of the hardened material, and moreover deals with it, in construction of the engineering works, a building construction, etc. excellent in fundamentality ability, working efficiency etc. is improvable.

[Translation done.]